N° d'ordre

THESE

présentée
A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard THOMAS
Ingénieur E.N.S.E.E.G.

REACTIONS DE DESHYDRATATION DES SELS
INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE
SUR LA CINETIQUE

Soutenue le 30 novembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON — *Président*

L. BONNETAIN
J. GILBERT
M. SOUSTELLE
Mme G. WATELLE
} *Examinateurs*

N° d'ordre

THESE

présentée
A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par
Gérard THOMAS
Ingénieur E.N.S.E.E.G.

REACTIONS DE DESHYDRATATION DES SELS
INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE
SUR LA CINETIQUE

Soutenue le 30 novembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON — *Président*

L. BONNETAIN
J. GILBERT
M. SOUSTELLE
Mme G. WATELLE
} *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémélologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique Industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

A ma femme,

A mes enfants,

Ce travail a été effectué au laboratoire de Cinétique Hétérogène de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur M. SOUSTELLE, Maître de Recherche, pour l'extrême sollicitude qu'il a toujours manifestée à mon égard, et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur J. GILBERT, Directeur du Département de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne : il m'a accueilli avec bienveillance au sein de son Département, et a accepté de faire partie de ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. BESSON, qui m'a honoré en acceptant la présidence du jury, et à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, qui a aimablement accepté d'en être membre.

Que Madame G. WATELLE, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon, trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de participer à ce jury, et pour l'intérêt constant qu'elle a marqué au cours de mon travail.

Je remercie au nom de Messieurs L. NELTNER, Directeur honoraire, et L. VIELLEDENT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, tous les membres de l'Ecole dont le constant dévouement a grandement facilité la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent enfin à mes camarades de laboratoire, tout particulièrement Messieurs J.J. GARDET, J.J. GRUFFAT et B. GUILHOT, pour leur fructueuse collaboration et leur cordiale sympathie.

INTRODUCTION

L'étude des réactions de décomposition des solides tient une large place en cinétique hétérogène. De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont tenté d'analyser les problèmes posés par ce type de réactions.

C'est ainsi que le rôle de l'atmosphère gazeuse sur la thermodynamique et la cinétique d'une décomposition thermique a pu être souligné, et plus particulièrement en ce qui concerne les carbonates et les hydrates salins.

C'est cette influence de l'atmosphère gazeuse que nous proposons de préciser dans ce mémoire qui comportera trois parties.

Après une mise au point des travaux effectués sur la question, nous présenterons des schémas réactionnels permettant de rendre compte d'un certain nombre de courbes reliant la vitesse expérimentale de la réaction à la pression du gaz pur émis par celle-ci.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude expérimentale des hydrates salins suivants : le sulfate de lithium à une molécule d'eau, le borax, et le chlorure de baryum à deux molécules d'eau. Nous aborderons leur étude sous l'aspect thermodynamique,en nous attachant à définir la variance du système, et les effets massique et calorifique de la réaction ; la mise en évidence par une étude structurale des phases en présence pourra être éventuellement complétée par la détermination du produit formé au cours de la réaction.

Nous nous intéresserons à la définition du régime cinétique, ainsi qu'à l'interprétation des courbes reliant la vitesse de la réaction à la pression de vapeur d'eau pure.

Enfin, nous illustrerons sur un exemple - celui de la déshydratation du borax - l'influence de la pression et de la nature de gaz qui sont censés ne pas participer à la réaction sur la vitesse de celle-ci. L'influence inhibitrice de gaz tels que l'hélium, l'azote ou le dioxyde de carbone pourra être expliquée par des modèles de réaction précisés auparavant.

A - ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ G SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DE TYPE SG_n

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Considérons les réactions de décomposition des solides du type :

$$\text{Solide}_1 \rightarrow \text{Solide}_2 + \text{Gaz}$$

L'influence de la pression P du gaz émis sur la réaction a été étudiée par de nombreux auteurs. Les hydrates salins, les carbonates, les ammoniacates sont le plus fréquemment traités (1 à 21).

Souvent, l'étude cinétique de décomposition d'un produit est conduite sans tenir compte des conditions d'existence des différentes phases que peut former la réaction selon la pression P imposée au système. Dans ces conditions, l'interprétation des phénomènes rencontrés risque d'être sujette à caution.

Ceci explique peut-être en partie l'extrême diversité des courbes représentant les variations de la vitesse v de la réaction en fonction de la pression P du produit gazeux.

Ces courbes, que nous appellerons courbes v (P) ont été classées suivant leur mode d'obtention :

I-1. CLASSEMENT DES COURBES v (P)

I-1-1. Courbes obtenues par la méthode à pression évolutive

Cette méthode consiste à laisser évoluer le système à une température donnée dans une enceinte initialement vide de gaz.

Ainsi, dans la réaction :

$$< SG_n > \rightarrow < S > + (G) \qquad (*)$$

la pression de gaz G au temps courant t est celle qui est donnée par le nombre de molécules de G qui se sont dégagées de SG_n depuis le début de la réaction. La pression évolue ainsi au cours du temps.

La vitesse peut être calculée en mesurant la variation de pression ou la perte de masse par unité de temps.

Cette méthode a été utilisée par divers auteurs (1 à 3) qui l'ont jugée intéressante pour sa rapidité ; mais on fait varier simultanément deux paramètres la pression P et le degré d'avancement λ de la réaction.

---

* $< SG_n >$ désigne la phase solide de départ,
$< S >$ désigne la phase solide formée,
(G) est une molécule de G en phase gazeuse.

Une telle méthode apparaît critiquable selon deux points de vue :

Tout d'abord, rien ne permet d'affirmer à priori que les deux paramètres λ et P sont indépendants. On peut très bien imaginer un régime cinétique pouvant évoluer par exemple d'un régime pur de croissance interfaciale à un régime pur de germination quand la pression varie : la courbe v (P) n'a plus alors aucune signification physique.

Ensuite, et cela est vérifié par maints exemples (22, 23), il est possible selon la pression de changer de domaine de stabilité de phases : ce n'est plus alors la même réaction qui est suivie au cours du temps.

C'est sans doute pour ces raisons que FROST et CAMPBELL (4) en particulier, ont utilisé, parallèlement à cette méthode, la méthode à pression constante, que nous avons adoptée pour l'ensemble de nos travaux :

I-1-2. Courbes obtenues par la méthode à pression constante

Dans cette méthode, on effectue des mesures isothermes et isobares : le tracé d'une courbe v (P) nécessite plusieurs expériences, et apparaît donc discontinu. Cette méthode est néanmoins la plus couramment utilisée.

Parfois le gaz G, dont la pression partielle est maintenue constante, est mélangé à un gaz "chimiquement inerte", principalement l'hydrogène dans le cas où G désigne une molécule d'eau, afin de faciliter les échanges thermiques au niveau de l'échantillon.

Ainsi peuvent être annihilés les effets, décrits par TOPLEY et SMITH (5), de l'autorefroidissement de la température du front interfacial par suite de l'endothermicité de la réaction.

L'utilisation d'un gaz étranger présente cependant un inconvénient, car rien ne laisse supposer que ce gaz ne puisse exercer une influence d'une autre nature sur la réaction.

Pour notre part, nous avons préféré utiliser la méthode à pression constante du gaz G pur, en limitant les effets d'autorefroidissement par l'utilisation de faibles quantités de produit, et en opérant sur des réactions évoluant assez lentement.

I-2. INTERPRETATION DES COURBES v (P)

La figure I-1 nous montre l'allure de quelques courbes caractéristiques trouvées par certains auteurs. Leur interprétation est très souvent qualitative, sauf dans le cas où les courbes sont monotones.

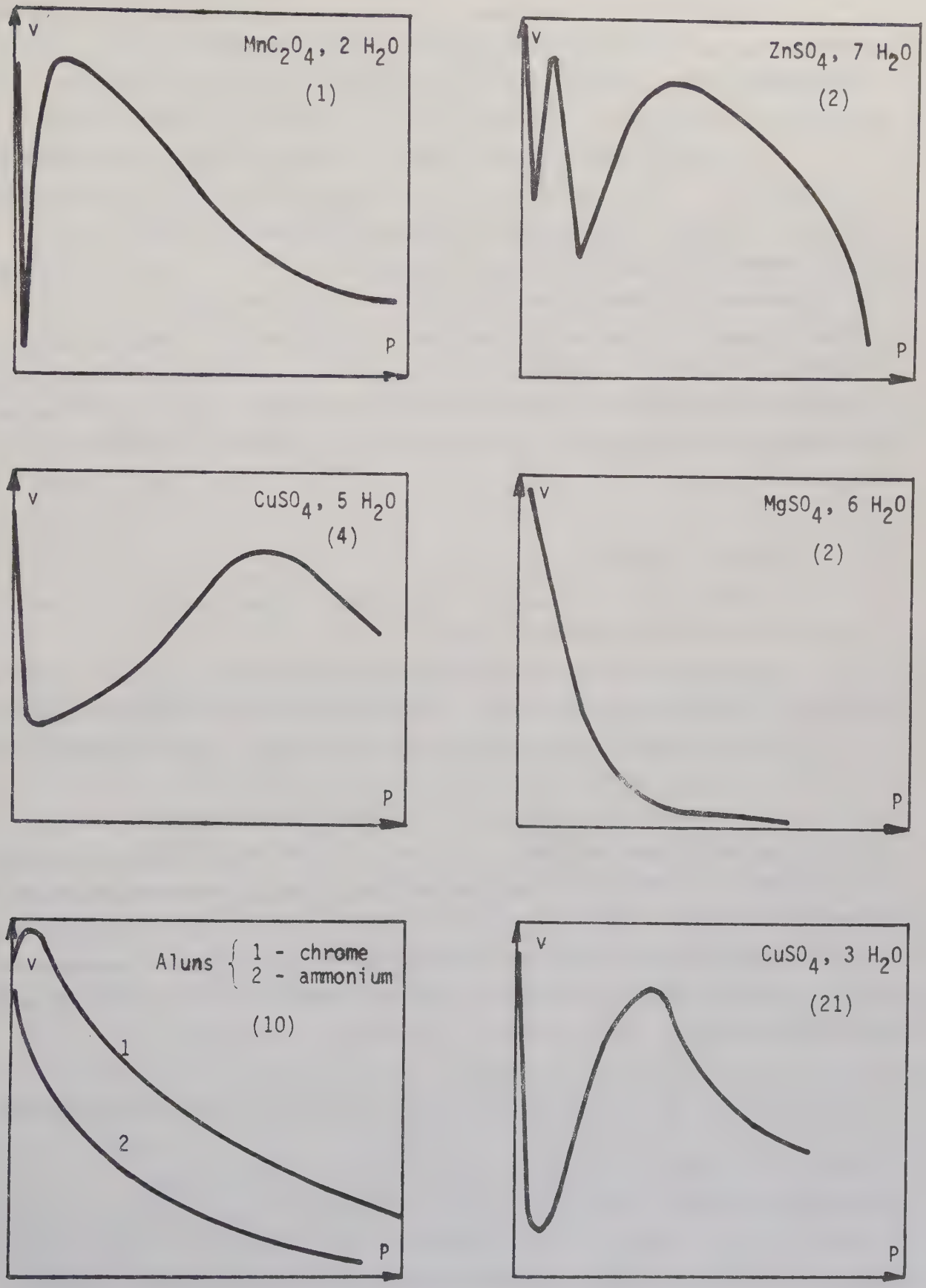

v
MnC_2O_4, 2 H_2O
(1)
P
v
$ZnSO_4$, 7 H_2O
(2)
P
v
$CuSO_4$, 5 H_2O
(4)
P
v
$MgSO_4$, 6 H_2O
(2)
P
v
Aluns { 1 - chrome
2 - ammonium
(10)
1
2
P
v
$CuSO_4$, 3 H_2O
(21)
P

Figure I-1

I-2-1. Courbes monotones décroissantes

Toutes les lois exprimées par les trois grands courants de pensée se dégageant de la littérature présentent le caractère commun, dans le domaine expérimental habituellement exploré, de rendre compte uniquement de tels types de courbes.

Le support théorique de l'école polonaise, dirigée par BRETSZNAJDER et ZAWADSKI (13 - 16) conduit à des lois linéaires en $(P_o - P)$, expression dans laquelle P_o désigne la pression d'équilibre du système. L'école russe de PAVLYOUCHENKO fait mention de lois linéaires en $(P_o^n - P^n)$, avec $n < 1$, déduites de l'expression d'isotherme d'adsorption donnée par FREUNDLICH (24). BARRET (25) présente quant à lui des mécanismes conduisant à des lois homographiques en fonction de P et P_o, en adoptant l'isotherme d'adsorption de LANGMUIR (26). De telles interprétations restent cependant fragmentaires, car elles ne peuvent expliquer les courbes à un ou plusieurs extremums, dont la littérature fait état (figure I-1).

I-2-2. Courbes à extremums

GARNER (27) pour expliquer les courbes à deux extremums présente dans le cas des hydrates le schéma suivant :

Pour des pressionsde vapeur d'eau très faibles, le solide formé possède une structure très fine et des pores étroits qui sont peut-être de dimension moléculaire. La vitesse de diffusion de la vapeur d'eau à travers les pores est lente : c'est l'effet d'impédance décrit par TOPLEY (1).

Si la pression de vapeur d'eau augmente, la vitesse va diminuer car la vapeur d'eau s'adsorbera dans les pores. Lorsque la vitesse passe par son minimum, sous l'effet catalytique de la vapeur d'eau, des germes de la nouvelle phase apparaissent et des fissures se forment, permettant de rendre compte de l'accroissement de la vitesse de départ de l'eau. La vitesse passe alors par un maximum puis décroît car la réaction de recombinaison se fait avec une vitesse non négligeable.

DUFOUR et HARTOULARI (8 - 28) ont généralisé cette interprétation : dans le cas de la décomposition du bromure de lithium monoammoniaqué, ils constatent que la stabilisation cristallographique du solide formé n'intervient qu'après le départ du gaz. Ces auteurs supposent que les phases solides apparaissant à l'interface sont désorganisées : ces phases ont un excès d'énergie libre vis-à-vis de la phase stable ; cela revient à substituer à la pression d'équilibre P_o du système une valeur apparente P'_o , pression interfaciale d'équilibre tendant vers P_o avec une vitesse dépendant des conditions imposées au systèm

Aux processus habituels décrits par BARRET (25), les auteurs ajoutent la transformation :

phase organisée → phase désorganisée

On ne peut évidemment pas considérer dans ce cas que la réaction reste la même, puisque le composé final ne possède pas la même structure suivant sa pression d'obtention.

Il est à remarquer que très fréquemment les courbes v (P) à deux extremums se rencontrent lorsque des composés intermédiaires possèdent un domaine de stabilité, à la température choisie, et dans la gamme de pression balayée. Prenons l'exemple du sulfate de cuivre à cinq molécules d'eau : ce solide perd quatre molécules d'eau si la pression est comprise entre 0 et 0,3 torr (22), et deux seulement pour des pressions plus élevées. Ceci est à rapprocher des résultats de FROST et CAMPBELL (4) qui constatent la présence du trihydrate pour des pressions supérieures à 0,28 torr. Or la courbe v (P), figure I-1, possède un minimum à 0,3 torr, marquant la séparation semble-t-il entre deux réactions différentes :

$< CuSO_4, 5\ H_2O > \rightarrow < CuSO_4, H_2O > + 4\ (H_2O)$

$< CuSO_4, 5\ H_2O > \rightarrow < CuSO_4, 3\ H_2O > + 2\ (H_2O)$

La courbe v (P) apparaît alors constituée de deux courbes élémentaires adjacentes, correspondant chacune à une réaction bien définie : les extremums n'apparaissent plus alors comme des particularités remarquables.

Plus curieuses sont les réactions qui présentent des courbes v (P) à deux extremums malgré l'absence de tout composé intermédiaire décelable par thermogravimétrie dans la gamme de pression balayée : c'est le cas rencontré par LALLEMANT, WATELLE et GERARD (29), lors de l'étude du sulfate de cuivre à trois molécules d'eau, du sulfate de magnésium à quatre molécules d'eau, et du chromate de magnésium à cinq molécules d'eau. Les auteurs constatent que le maximum de la courbe v (P) correspond à la pression à laquelle peut apparaître une phase instable pour une température donnée. La phase instable diffère de la phase stable, obtenue en opérant par points d'équilibre successifs, par la structure cristalline.

Dans tous les cas, nous ne sommes pas en présence d'une réaction simple, puisque dans la gamme de pression étudiée, le solide final ne reste pas identique à lui-même.

Aucune expression analytique ayant un support théorique n'est donnée pour les courbes présentant des extremums.

Si certaines explications peuvent justifier les courbes à deux extremums, il semble difficile d'interpréter pareillement les courbes v (P) présentant un maximum, car le cliché X obtenu in vacuo est parfois identique à celui obtenu sous pression de vapeur d'eau (6).

Compte tenu des méthodes expérimentales utilisables et des résultats déjà obtenus, il semble que les précautions suivantes soient nécessaires pour obtenir des courbes v (P) caractéristiques d'une réaction simple :

- il faut vérifier la conservation du même régime cinétique dans tout l'intervalle des pressions étudiées, ce qui exclut la méthode à pression évolutive ne permettant pas de comparer les vitesses pour le même état du système.
- il faut s'assurer que dans la gamme de pression balayée, on étudie toujours la même réaction, avec en particulier, le même composé final. Ceci impose la connaissance des domaines d'existence des phases.
- le solide formé doit être dans le même état de cristallisation quelle que soit la pression.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ G SUR LA DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DU TYPE SG

II-1. DEFINITION DU REGIME CINETIQUE

Nous nous proposons d'étudier l'influence de la pression d'un gaz G seul dans sa phase sur la cinétique d'une réaction du type :

< SG > → < S > + (G)

Il est généralement admis que deux processus interviennent lors de la décomposition d'un solide : la germination de la nouvelle phase S à partir de la phase primitive SG, se produisant à la surface du cristal initial, et la propagation de l'interface séparant la nouvelle phase de l'ancienne.

Pour notre part, nous nous bornerons à l'étude de l'influence de la pression sur la vitesse de propagation interfaciale, mais les deux processus envisagés ne sont peut-être pas très différents dans la nature des étapes élémentaires qu'ils mettent en jeu.

Avant d'entreprendre toute étude sur l'influence de la pression, il apparaît comme indispensable de définir le régime cinétique de la réaction envisagée : germination, croissance, diffusion gazeuse dans les pores du produit formé.

Un grand nombre d'études a été consacré à la distinction de ces différents régimes purs(*) ; des expressions analytiques traduisent la préoccupation majeure des auteurs à décrire les phénomènes. Le nombre de ces expressions, et les hypothèses mathématiques parfois nécessaires à leur obtention témoignent de la complexité de la courbe cinétique λ (t) représentant le degré d'avancement en fonction du temps (30 à 40).

II-1-1. Régimes purs

Les deux principaux régimes purs de croissance et de germination ont été beaucoup étudiés (30 à 40), mais par contre plus rares sont les études de régime diffusionnel dans le cas des décompositions (41-42).

PELLOUX (43) a envisagé les différents cas possibles de diffusion, y compris la diffusion à contre-courant. On rencontre assez peu fréquemment de tels régimes dans l'étude des déshydratations ou des décarbonatations, car le produit formé n'est presque jamais protecteur.

---

* J.J. GRUFFAT a mis au point une méthode permettant de distinguer les régimes de propagation interfaciale et de germination.

Par ailleurs, on peut minimiser l'influence de la diffusion en diminuant la taille des grains et la masse du produit.

De plus, les coefficients d'expansion - rapport des volumes molaires des composés initial et final - sont toujours nettement inférieurs à un : le réseau cristallin se disloque souvent après le départ du gaz, créant de larges fissures, et conduisant à des produits ayant une forte porosité.

Dans les décompositions de solides appartenant à un système univariant, il est possible d'appliquer l'expression de VALENSI (44) valable pour l'oxydation de grains sphériques s'attaquant simultanément. On peut montrer qu'un régime pur de diffusion conduit à la loi cinétique suivante :

$$\frac{1}{1-\Delta}\left(1 - (1-\Delta)\,\lambda\right)^{2/3} - \frac{\Delta}{1-\Delta} - (1-\lambda)^{2/3} = \frac{2\,V_o\,k_D\,t}{r_o^2}$$

$\Delta = \frac{V}{V_o}$ est le rapport des volumes équivalents respectifs du produit final et du composé de départ.

r_o désigne le rayon d'un grain sphérique, ou l'arête d'un cube s'attaquant de façon identique suivant ses trois directions principales.

k_D représente la constante de diffusion moyenne (à ne pas confondre avec le coefficient de diffusion).

II-1-2. Régimes mixtes

Le régime mixte germination-croissance ayant fait l'objet de travaux détaillés (30 à 40), nous nous bornerons à envisager ici deux régimes mixtes particuliers :

Le premier de ceux-ci faisant intervenir la diffusion et la germination est très difficile à imaginer, car la germination est un phénomène de surface : le gaz a facilement accès au solide, et seule une diffusion en phase vapeur serait concevable. Un tel cas présente donc un intérêt limité.

Plus important apparaît le régime mixte liant croissance et diffusion. Malheureusement les difficultés d'étude de ce cas particulier sont très grandes. En effet la constante k_2 d'avancement interfacial est une fonction de la température et de la pression du gaz dégagé.

Si la couche formée est protectrice, l'épaisseur de celle-ci va croître au cours du temps, ainsi que la pression du gaz à l'interface, et alors k_2 ne sera plus une vraie constante en fonction du temps.

On a alors interférence entre régime cinétique et loi de pression, si bien qu'aucune expression analytique simple n'a été donnée dans ce cas pour rendre compte de la courbe cinétique λ (t) observée.

Dans l'étude théorique de l'influence de la pression sur la vitesse d'une réaction de décomposition que nous allons aborder, nous supposerons toujours valable le régime pur de propagation interfaciale.

II-2. HYPOTHESES

La validité de nos modèles se fonde sur les hypothèses suivantes :

1) La couche du solide S formé est perméable au gaz . Elle n'adhère pas à son support, le solide SG.

2) Le déplacement de la surface du solide SG est normal à l'interface SG/S, et s'effectue à vitesse constante.

3) La diffusion des molécules de G est pratiquement négligeable au sein du solide SG. Elle est très rapide dans S supposé poreux.

4) L'adsorption du gaz G sur le solide SG obéit à l'isotherme de LANGMUIR (26), et aux lois cinétiques qui conduisent à cette expression de l'isotherme (25, 45).

5) Le gaz G peut exister aussi bien sous la forme monomère que dimère. Ces deux formes sont toujours en équilibre.

Ces hypothèses appellent quelques remarques :

Nous admettrons implicitement, dans les axiomes 1, 2 et 3, le régime pur de déplacement interfacial, ce qui peut être facilement vérifié expérimentalement par l'étude de la loi cinétique et de la porosité du produit.

Par contre, nous ne pouvons admettre la réversibilité de la réaction d'un point de vue macroscopique : nous supposons en effet que la couche de solide S formé n'adhère pas à son support, le solide SG, ce qui peut s'admettre étant donné les coefficients d'expansion très inférieurs à un dans les réactions de ce type, si bien que le gaz a facilement accès à l'interface SG/S. Mais la réaction inverse de reconstruction du réseau ne pourra en aucune façon reconduire au cristal de départ dans le cas d'une décomposition univariante, car S sera constitué d'une multitude de cristallites disjoints.

Notons que dans certains systèmes divariants comme celui constitué par l'eau gazeuse et le solide BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, 2 H_2O, le départ de gaz ne détruit pas le cristal dont la structure reste pratiquement inchangée (46).

Si la réversibilité globale est à rejeter, il est probable néanmoins qu'il existe au niveau de l'interface SG/S une relation d'épitaxie entre les deux phases, et nous admettrons la microréversibilité de chacune des étapes se déroulant dans la région interfaciale.

Quant à l'existence d'une forme dimérisée en phase vapeur, elle semble devoir être admise au moins pour des molécules fortement polaires. Ce sont les travaux de ROWLINSON (47) qui semblent apporter la meilleure caution à une telle hypothèse. Son raisonnement est conduit sur la molécule d'eau à l'état de vapeur.

Considérons l'équation d'état de ce gaz :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2}$$

équation où V désigne le volume molaire de l'eau vapeur.

Dans cette équation, le second coefficient du viriel B, négatif, est le reflet de forces d'attraction intermoléculaires. Ses variations avec la température sont données de façon satisfaisante par KEYES (48) :

$$B\ (T)_{\ cm^3\ g^{-1}} = 2{,}062 - \left(2{,}9017\ \frac{10^3}{T}\right) \exp\left(1{,}7095\ \frac{10^5}{T^2}\right)$$

pour des températures comprises entre 300 et 700 K.

ROWLINSON suppose que ce coefficient B (T) observé représente la somme des contributions à l'énergie de liaison des forces de nature non polaire (telles les forces de dispersion de LONDON (49), et des forces de nature électrostatique, du type dipôle-dipôle, pour des configurations telles que :

(C_d)

La contribution à l'énergie de liaison des forces de nature non polaire est donnée correctement par l'équation d'état de BERTHELOT (49), qui décrit avec précision le second coefficient du viriel des gaz non polaires (N_2, CO_2, He...). Dans ce cas, le coefficient $B_{BERTHELOT}$ se calcule à partir des constantes critiques (P_c, T_c, V_c) de la vapeur.

La différence entre les seconds coefficients du viriel B (T) observé et B (T) calculé avec l'équation de BERTHELOT représente la contribution des forces électrostatiques à l'énergie de liaison.

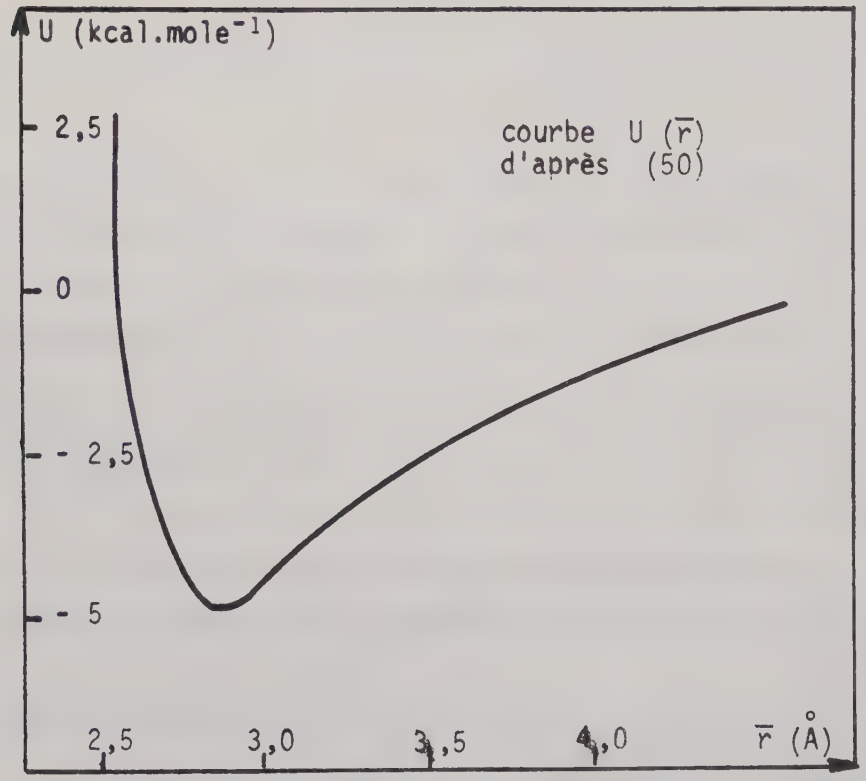


Figure II-1

Il est possible d'évaluer la proportion de dimères en phase vapeur à partir de ces considérations, que ceux-ci soient dus à des forces de dispersion par exemple, ou à des liaisons polaires.

De toute façon, la stabilité de dimères ayant une configuration telle que (C_d) est certaine, comme le montre le diagramme d'énergie potentielle de STOCKMAYER (50) (figure II-1).

II-3. FORMULATION DU MECANISME DE DECOMPOSITION

Nous supposons donc être en présence d'un processus de surface.

Nous envisagerons deux chemins parallèles pour le déroulement de la réaction (51) :

- d'une part, le chemin classique (25), où la molécule de G est transférée dans la phase gazeuse après un passage par l'état adsorbé,
- d'autre part, un mécanisme catalytique. Le départ de la molécule G adsorbée sur le solide s'effectue soit par réaction avec une molécule G de la phase gazeuse, soit par réaction avec une autre molécule G adsorbée.

Le premier de ces deux modes s'apparente à la catalyse hétérogène selon RIDEAL (52), le deuxième au mécanisme de LANGMUIR - HINSHELWOOD (53).

Le mécanisme global comportera donc trois types de réactions :

1) La réaction de passage de la molécule G du solide à l'état adsorbé (réaction 1),

2) Les réactions de départ du gaz adsorbé pour lequel nous envisagerons trois chemins possibles :

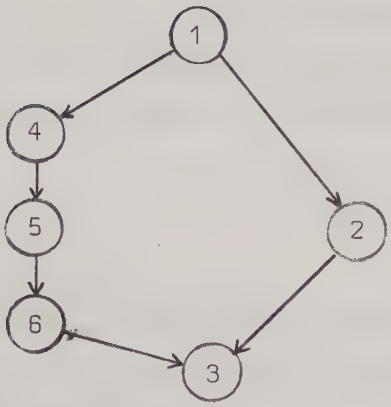
- la désorption directe (réaction 2)
- le mécanisme du type RIDEAL qui comportera trois étapes : la réaction (4) entre une molécule gazeuse et une molécule adsorbée, la réaction (5) de désorption du dimère G_2 formé précédemment et la réaction (6) de décomposition en phase gazeuse de ce dimère.
- le mécanisme du type LANGMUIR - HINSHELWOOD qui s'écrit également en trois étapes : la réaction (7) entre deux molécules adsorbées et les réactions (8) et (9) qui sont analogues aux réactions (5) et (6).

3) La réaction d'avancement de la surface SG, c'est-à-dire le changement de phase du groupement S, représentée par la réaction (3).

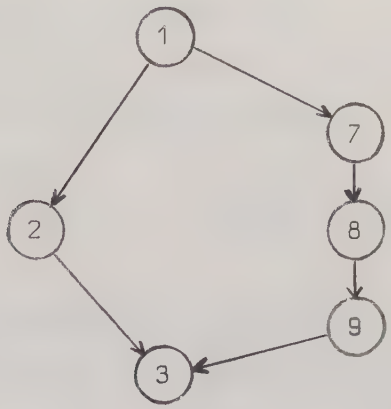
Afin de simplifier les calculs, nous supposerons que les trajets (4), (5) (6), et (7) (8) (9) s'excluent mutuellement : nous pouvons donc envisager deux mécanismes constitués de réactions consécutives ou parallèles comme le montre le schéma suivant.

- Mécanisme I, avec les réactions (1), (2), (3), (4), (5), et (6)
- Mécanisme II, avec les réactions (1), (2), (3), (7), (8) et (9)

Schémas réactionnels



Mécanisme I



Mécanisme II

L'écriture de ces mécanismes s'effectue à l'aide de la notation d'éléments de structure suivante :

< A > désigne une molécule ou un groupement formulaire A placé dans un site normal du solide initial

< S >' molécule ou groupement formulaire S placé dans un site normal du composé formé

$<\ >^{G}$ site lacunaire en G

σ site d'adsorption à la surface

G - σ molécule de G adsorbée à la surface

L'indice "s" affectera les sites superficiels des éléments de structure du réseau.

Ecriture du mécanisme

$$< G >_s + \sigma \rightleftarrows G - \sigma + <\ >^{G}_s \qquad (1)$$

$$G - \sigma + (G) \rightleftarrows G_2 - \sigma \qquad (4)$$

$$G_2 - \sigma \rightleftarrows (G_2) + \sigma \qquad (5)$$

$$(G_2) \rightleftarrows 2\,(G) \qquad (6)$$

$$G - \sigma \rightleftarrows (G) + \sigma \qquad (2)$$

$$2\,G - \sigma \rightleftarrows G_2 - \sigma + \sigma \qquad (7)$$

$$G_2 - \sigma \rightleftarrows (G_2) + \sigma \qquad (8)$$

$$(G_2) \rightleftarrows 2\,(G) \qquad (9)$$

$$< G >_{s-1} + < S >_s + <\ >^{G}_s \rightleftarrows < S >'_s + < G >_s \qquad (3)$$

On remarquera que pour une surface donnée, nous avons, entre les concentrations superficielles des différentes espèces, les relations suivantes :

$$|< G >_s| + |<\ >^G_s| = A \text{ (constante)}$$

$$|G_2 - \sigma| + |G - \sigma| + |\sigma| = S_o \text{ (constante)}$$

Nous appellerons ϕ, θ_1, θ_2 les rapports :

$$\frac{|< G >_s|}{A} \quad , \quad \frac{|G-\sigma|}{S_o} \quad \text{et} \quad \frac{|G_2-\sigma|}{S_o}$$

k_i, k'_i désigneront respectivement les constantes de vitesse de la droite vers la gauche, et inversement pour la réaction (i).

$K_i = \frac{k_i}{k'_i}$ symbolisera la constante d'équilibre de cette réaction.

En remarquant que dans la réaction (3) les concentrations superficielles $|< S >_s|$, $|< S >|$ et $|< G >_{s-1}|$ sont constantes, nous pouvons donc écrire chaque vitesse réactionnelle sous la forme :

$$v_1 = k_1 \phi (1 - \theta_1 - \theta_2) - k'_1 \theta_1 (1 - \phi)$$

$$v_2 = k_2 \theta_1 - k'_2 P (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

$$v_3 = k_3 (1 - \phi) - k'_3 \phi$$

$$v_4 = k_4 \theta_1 P - k'_4 \theta_2$$

$$v_5 = v_8 = k_5 \theta_2 - k'_5 (G_2) (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

$$v_6 = v_9 = k_6 (G_2) - k'_6 P^2$$

$$v_7 = k_7 \theta_1^2 - k'_7 \theta_2 (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

II-4. EXPRESSION DE LA VITESSE GLOBALE DE LA REACTION EN FONCTION DE LA PRESSION - FORME DES COURBES v (P)

II-4-1. Etude du mécanisme I

La constante k_a de propagation interfaciale a pour dimensions $(L)\ (T)^{-1}$. Elle mesure l'avancement de la surface dans une direction donnée. On peut l'atteindre grâce à une transformée linéaire de la courbe cinétique λ (t) obtenue à partir des courbes thermogravimétriques.

D'après nos mécanismes, elle aura pour valeur :

$$v_{th} = v_2 - v_4 + 2\,v_5 = k_2\,\theta_1 - k'_2\,P\,(1 - \theta_1 - \theta_2) + 2\,k_5\,\theta_2 - 2\,k'_5\,(G_2)(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_4\,P\,\theta_1 + k'_4\,\theta_2 \qquad (A)$$

On peut également définir une vitesse mesurée par radiocristallographie. Dans cette méthode, mal adaptée aux décompositions, on mesure l'intensité des raies des composés de départ et d'arrivée en fonction du temps (52).

La vitesse s'exprime par la relation :

$$v_{RX} = k_3\,(1 - \phi) - k'_3\,\phi \qquad (B)$$

D'autre part, écrivons que la variation de la concentration superficielle d'un intermédiaire réactionnel est la différence entre sa production et sa consommation :

$$\frac{d\phi}{dt} = -\,k_1\,\phi\,(1 - \theta_1 - \theta_2) + k'_1\,\theta_1\,(1 - \phi) + k_3\,(1 - \phi) - k'_3\,\phi \qquad (C)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1\,\phi\,(1 - \theta_1 - \theta_2) - k'_1\,\theta_1\,(1 - \phi) - k_2\,\theta_1 + k'_2\,P\,(1 - \theta_1 - \theta_2) + k'_4\,\theta_2 - k_4\,P\,\theta_1 \qquad (D)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_4\,P\,\theta_1 - k'_4\,\theta_2 - k_5\,\theta_2 + k'_5\,(G_2)\,(1 - \theta_1 - \theta_2) \qquad (E)$$

$$\frac{d(G_2)}{dt} = k_5\,\theta_2 - k'_5\,(G_2)(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_6\,(G_2) + k'_6\,P^2 \qquad (F)$$

En résolvant le système formé par les équations (A), (C), (D), (E) et (F), soit par les équations (B), (C), (D), (E) et (F), on obtiendra une relation v (P). On remarquera que, dans le cas du phénomène non stationnaire, la vitesse mesurée par thermogravimétrie due au départ de l'eau est différente de celle mesurée par radiocristallographie due au changement de phase. De tels défauts de synchronismes ont déjà été décelés par des méthodes d'analyse couplées (53-54).

On calcule facilement la pression d'équilibre P_o qui annule la vitesse, il vient immédiatement :

$$P_o = K_1\,K_2\,K_3 = K_1\,K_4\,K_5\,K_6\,K_3$$

avec $K_i = \dfrac{k_i}{k'_i}$ et $K_2 = K_4\,K_5\,K_6$

II-4-2. Etude du mécanisme II

Nous appliquons la même méthode que ci-dessus pour l'ensemble des réactions qui constituent ce mécanisme, on a ici :

$$v_{th} = v_2 + 2\,v_8 = k_2\,\theta_1 - k'_2\,P\,(1 - \theta_1 - \theta_2) + 2\,k_8\,\theta_2 - 2\,k'_8\,(G_2)(1 - \theta_1 - \theta_2) \qquad (A')$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1\,\phi\,(1 - \theta_1 - \theta_2) - k'_1\,\theta_1\,(1 - \phi) - k_2\,\theta_1 + k'_2\,P\,(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_7\,\theta_1^2 + k'_7\,\theta_2\,(1 - \theta_1 - \theta_2) \qquad (D')$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_7\,\theta_1^2 - k'_7\,\theta_2\,(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_5\,\theta_2 + k'_5\,(G_2)(1 - \theta_1 - \theta_2) \qquad (E')$$

V_{RX} , $\frac{d\phi}{dt}$, $\frac{d(G_2)}{dt}$ obéissent encore respectivement aux relations (B), (C) et (F)

et v_{th} obéit à la relation (A').

La résolution des systèmes d'équations conduira à la loi v (P).

II-4-3. Mode de résolution des systèmes différentiels

La résolution des systèmes différentiels obtenus n'est pas simple, car les équations ne sont pas linéaires. Nous ne pourrons les résoudre que dans des cas mathématiques particuliers. Parmi ceux-ci, quelques uns correspondent à des réalités physiques fréquentes.

En effet, nous avons vu qu'un mécanisme était constitué de trois grandes étapes consécutives ; si nous posons que deux de ces étapes sont très rapides, c'est-à-dire que les constantes de vitesse s'y rattachant sont infinies (du même ordre d'infinitude deux à deux, afin que les constantes d'équilibre K_i soient finies), cela signifie que les deux étapes envisagées sont toujours à l'équilibre, la troisième imposant sa vitesse propre au système en évolution.

Nous remplaçons ainsi des équations différentielles par le même nombre d'équations algébriques. C'est le cas de cinétique pure définie dans les réactions gaz-solide par BESSON et coll. (54).

Exemple de résolution du système
Cas de la cinétique pure des réactions (2) et (4) (mécanisme I)

Nous supposons que les réactions (1) et (3) sont toujours à l'équilibre, de même que les réactions (5) et (6). La vitesse est limitée par les réactions (2) et (4).

Le système à résoudre s'écrit :

$$\frac{\theta_1 (1-\phi)}{\phi (1-\theta_1-\theta_2)} = K_1 \qquad \frac{\phi}{1-\phi} = K_3$$

$$\frac{(G_2)(1-\theta_1-\theta_2)}{\theta_2} = K_5 \qquad \frac{P^2}{(G_2)} = K_6$$

On en déduit :

$$\theta_1 = \frac{K_1 K_3 K_5 K_6}{K_5 K_6 + K_1 K_3 K_5 K_6 + P^2} \qquad \phi = \frac{K_3}{1 + K_3}$$

$$\theta_2 = \frac{P^2}{K_5 K_6 + K_1 K_3 K_5 K_6 + P^2} \qquad (G_2) = \frac{P^2}{K_6}$$

On vérifie bien que :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d(G_2)}{dt} = 0$$

Nous sommes effectivement en présence d'un régime stationnaire.

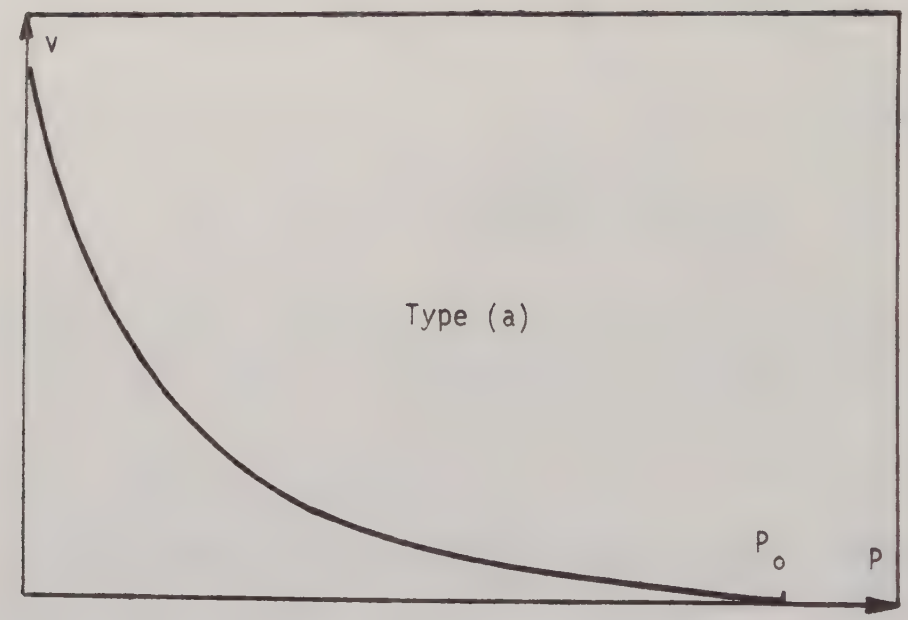
Il vient alors pour la vitesse, en tenant compte des expressions de P_o déjà données :

$$v = \frac{(k'_2 K_5 K_6 + k'_4 P)(P_o - P)}{K_5 K_6 + K_1 K_3 K_5 K_6 + P^2}$$

II-4-4. Expression et allure des courbes v (P)

Le tableau II-1. donne les expressions des lois vitesse-pression, ainsi que la forme des courbes correspondantes, obtenues respectivement dans les mécanismes I et II.

On voit que l'on obtient deux types de courbes : (a) et (b), l'une monotone décroissante, l'autre présentant un extremum (figure II-2).



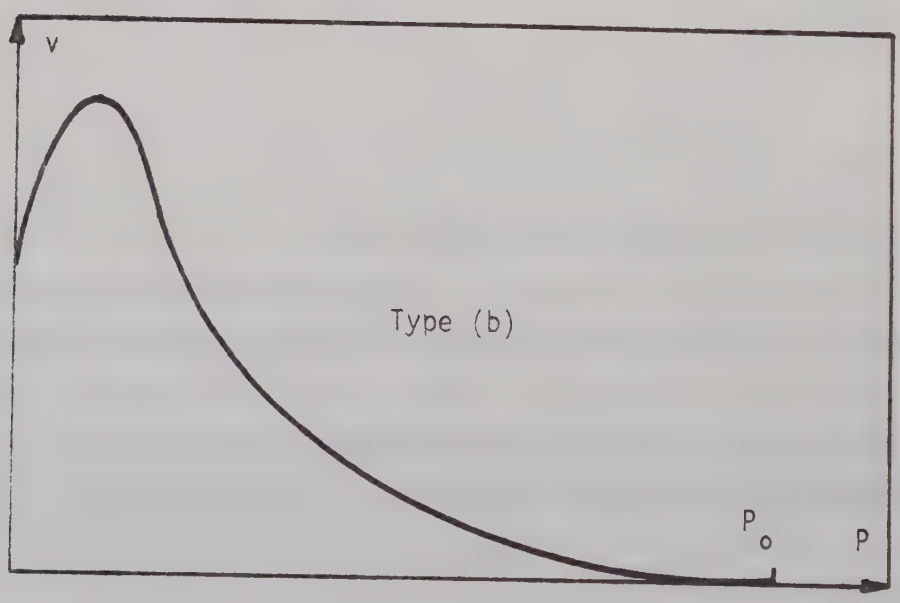


Figure II-2

TABLEAU II-1

Conditions mathématiques $k_1\ k_2\ k_4\ k_5\ k_3$ / $k'_1\ k'_2\ k'_4\ k'_5\ k'_3$	Expression de la vitesse (mécanisme I)	Forme de la courbe
f ∞ ∞ ∞ ∞	$\dfrac{k'_1 (P_o - P)}{(1 + K_3)(K_2 + P + K_4 P^2)}$	(a)
∞ ∞ ∞ ∞ f	$\dfrac{k'_3 (P_o - P)}{K_1 K_2 + P}$	(a)
∞ f f ∞ ∞	$\dfrac{(k'_2 K_5 K_6 + k'_4 P)(P_o - P)}{K_5 K_6 + K_1 K_3 K_5 K_6 + P^2}$	a) si $P_o < \dfrac{k'_2 K_5 K_6}{k'_4}$ b) dans le cas contraire
∞ f ∞ f ∞	$\dfrac{(k'_2 K_6 + k'_5 P)(P_o - P)}{K_6 + K_1 K_3 K_6 + K_1 K_3 K_4 K_6 P}$	a) si $P_o < \dfrac{k'_2 K_6 (1 + K_1 K_3)}{k'_5 (1 + K_1 K_3) - k'_2 K_1 K_3 K_4 K_6}$ b) dans le cas contraire

$k_1\ k_2\ k_7\ k_8\ k_3$ / $k'_1\ k'_2\ k'_7\ k'_8\ k'_3$	Expression de la vitesse (mécanisme II)	Forme de la courbe
∞ f f ∞ ∞	$\dfrac{K_8 K_9 (P_o - P)}{K_8 K_9 + K_1 K_3 K_8 K_9 + P^2} \left(k'_2 + \dfrac{2 k'_7 (P_o + P)}{K_8 K_9 + K_1 K_3 K_8 K_9 + P^2} \right)$	(a)
∞ f ∞ f ∞	$\dfrac{\left[k'_2 K_9 + 2 k'_8 (P_o + P) \right](P_o - P)}{K_9 + K_1 K_3 K_9 + K_1^2 K_3^2 K_7 K_9}$	(a)

CHAPITRE III

EXTENSION DU MODELE A UN SOLIDE DE TYPE SG_n

Dans le paragraphe précédent, nous avons donné pour un composé simple SG les lois de pression, et les formes des courbes v (P) correspondantes. Nous développons ici le cas d'un composé de formule SG_n, susceptible de perdre ses n molécules de G en une seule étape thermodynamique, suivant la réaction :

$$< SG_n > \rightarrow < S > + n\ (G),$$

ou en deux étapes thermodynamiques, avec l'apparition à partir d'une certaine pression d'un composé SG_p (avec $0 < p < n$).

III-1. CAS D'UNE REACTION SIMPLE (57)

Dans tout le domaine de pression étudié, le solide SG_n se décompose suivant la réaction unique conduisant au solide S.

Nous avons considéré précédemment que SG était formé de deux éléments de structure < S > et < G >. Pour SG_n, nous pouvons envisager deux hypothèses limites :

- les éléments de structure < G > ne sont pas associés, et nous avons alors l'identité : $SG_n \equiv < S > + n < G >$
- les éléments < G > sont associés : $SG_n \equiv < S > + (< nG >_n)$

Si dans le premier cas on dénombre n + 1 éléments de structure (dont n sont identiques), dans le deuxième cas on n'en compte que deux seulement par groupement formulaire SG_n.

Nous allons examiner ce que deviennent les modèles écrits pour SG dans chacun des cas particuliers envisagés.

III-1-1. Mécanisme avec éléments gazeux non associés

Les hypothèses avancées pour la validité de nos mécanismes portant sur un solide simple SG sont identiques pour un solide SG_n se décomposant suivant une réaction unique dans la gamme de pression balayée.

L'hypothèse supplémentaire selon laquelle les molécules de G ne peuvent se polymériser dans le réseau de SG_n permet de dire que chaque molécule de G peut réagir indépendamment des autres.

Le formalisme de l'écriture des différentes étapes élémentaires est donc le même que pour SG, sauf en ce qui concerne la réaction (3) de changement de phase qui est remplacée par :

$$n < G >_{s-1} + n < \quad >_s + < S >_s \rightleftarrows < S >' + n < G >_s \qquad (3_\alpha)$$

La pression d'équilibre du système s'écrit :

$$P_o = K_1 K_2 K_{3_\alpha}^{\frac{1}{n}} = K_1 K_4 K_5 K_6 K_{3_\alpha}^{\frac{1}{n}} = K_1 K_7 K_8 K_9 K_{3_\alpha}^{\frac{1}{n}}$$

On peut vérifier que toutes les lois v (P) présentées sur le tableau I-1 restent valables dans le cas d'un composé SG_n à éléments gazeux non associés, à condition de changer dans chacune des expressions K_3 par $K_{3_\alpha}^{1/n}$.

Une exception se présente pour le régime pur de changement de phase ; on obtient alors :

$$v = k'_{3_\alpha} \frac{P_o^n - P^n}{(K_1 K_2 + P)^n}$$

La courbe v (P) correspondante est monotone décroissante.

III-1-2. Mécanisme avec éléments gazeux associés

Cette deuxième hypothèse limite conduit à un mécanisme plus compliqué, nécessitant une suite de réactions (1_p) pour enlever chaque molécule de G du groupe de sites les abritant (*).

Le mécanisme proposé est alors le suivant :

$$\left(< n\ G >_n\right)_s + \sigma \rightleftarrows \left(< (n-1)\ G >_n\right)_s + G - \sigma \qquad (1_1)$$

$G + G - \sigma \rightleftarrows G_2 - \sigma$ (4)	$G - \sigma \rightleftarrows (G) + \sigma$ (2)	$2\ G - \sigma \rightleftarrows G_2 - \sigma + \sigma$ (7)
$G_2 - \sigma \rightleftarrows (G_2) + \sigma$ (5)		$G_2 - \sigma \rightleftarrows (G_2) + \sigma$ (8)
$(G_2) \rightleftarrows 2\ (G)$ (6)		$(G_2) \rightleftarrows 2\ (G)$ (9)

---

* $\left(< (n-p)\ G >_n\right)$ désigne un groupement structural contenant à l'état normal n molécules de G, et qui en contient en fait (n-p) côtoyant p lacunes de G.

$$\left(< (n-1)\ G >_n\right)_s + \sigma \rightleftarrows G - \sigma + \left(< (n-2)\ G >_n\right)_s \qquad (1_2)$$

$$\left(< (n-p)\ G >_n\right)_s + \sigma \rightleftarrows G - \sigma + \left(< (n-p-1)\ G >_n\right)_s \qquad (1_p)$$

$$\left(< G >_n\right)_s + \sigma \rightleftarrows G - \sigma + \left(< \quad >_n\right)_s \qquad (1_n)$$

$$< S >_s + \left(< \quad >_n\right)_s + \left(< n\ G >_n\right)_{s-1} \rightleftarrows \left(< n\ G >_n\right)_s + < S >'_s \qquad (3_\beta)$$

Appelons K la constante supposée commune aux réactions $(1_2)...(1_n)$ qui sont de même nature :

$$K = K_{1_2} = K_{1_3} = ... = K_{1_n}$$

Nous supposerons que si une des n molécules comprises dans le site $(< n\ G >_n)$ est extraite de celui-ci, le départ des n - 1 molécules de G restantes est infiniment rapide vis-à-vis du départ de la première molécule. Cela peut s'expliquer du point de vue structural, car alors l'édifice des n - 1 molécules de G encore en place dans le réseau initial possède une instabilité probablement très marquée.

Il vient que les réactions $(1_2)...(1_n)$ seront toujours supposées équilibrées.

La résolution du système d'équation s'opèrera comme précédemment (§ II-4-3). Les n - 1 équations supplémentaires fournies par les relations d'équilibre des réactions $(1_2)...(1_n)$ permettent de déterminer les facteurs de recouvrement θ_p. Pour de tels régimes, les expressions de vitesse données sur le tableau I-1 restent valables à condition de remplacer :

K_1 par $K_{1_1}^{\frac{1}{n}}\ K^{\frac{n-1}{n}}$ et K_3 par $K_{3_\beta}^{\frac{1}{n}}$

Par contre les vitesses des régimes purs "d'interface" (réaction 1_1) et de changement de phase (réaction 3_β) sont modifiées :

$$v_{1_1} = \frac{k'_{1_1}\ (P_o^n - P^n)}{(K_2 + P + K_4 P^2)\left[(1 + K_{3_\beta})(K K_2)^{n-1} + P\ (K K_2)^{n-2} + .. + P^{n-1}\right]}$$

$$v_{3_\beta} = \frac{k'_{3_\beta} \left(P_o^n - P^n\right)}{K_{1_1} \left[K_2^n K^{n-1} + K_2^{n-1} K^{n-2} P + .. + K_2 P^{n-1} + \frac{P^n}{K_{1_1}}\right]}$$

Les courbes v (P) correspondant à ces deux régimes sont toutes deux monotones décroissantes.

III-2. CAS D'UNE REACTION NON SIMPLE

Considérons un solide S susceptible de s'associer à p ou à n molécules de G pour former deux composés définis SG_p et SG_n (avec $n > p > 0$). Selon les conditions de température et de pression, nous pourrons donc passer d'un composé à l'autre. Un exemple d'un tel système est donné par le sulfate de cuivre présentant trois hydrates définis (22) : $< CuSO_4, 5\ H_2O >$, $< CuSO_4, 3\ H_2O >$, $< CuSO_4, H_2O >$.

Le diagramme d'existence des phases a l'allure présentée sur la figure III-1 : les lignes en traits pleins figurent les limites de stabilité des différentes formes cristallines rencontrées.

Le prolongement de la ligne de démarcation entre SG_n et S figure en trait pointillé dans le domaine de stabilité de SG_p. La ligne pointillée ainsi définie représente l'équilibre métastable de SG_n et S aux pressions supérieures à celles du point triple P_T.

Appelons (A), (B), (C) les trois équilibres univariants :

$$< SG_n > \rightleftarrows < SG_p > + (n - p)\ (G) \qquad (A)$$

$$< SG_p > \rightleftarrows < S > + p\ (G) \qquad (B)$$

$$< SG_n > \rightleftarrows < S > + n\ (G) \qquad (C)$$

On appellera P_o^A, P_o^B, et P_o^C les pressions d'équilibre de ces réactions à la température T_o.

Si $P_o^C > P_T$, les équilibres (B) et (A) sont stables, et (C) est métastable, et

si $P_o^C < P_T$, seul est stable l'équilibre (C).

Les pressions P_o^A, P_o^B et P_o^C sont évidemment liées par la relation :

$$P_o^C = \sqrt[n]{P_o^{Bp}\ P_o^{A(n-p)}}$$

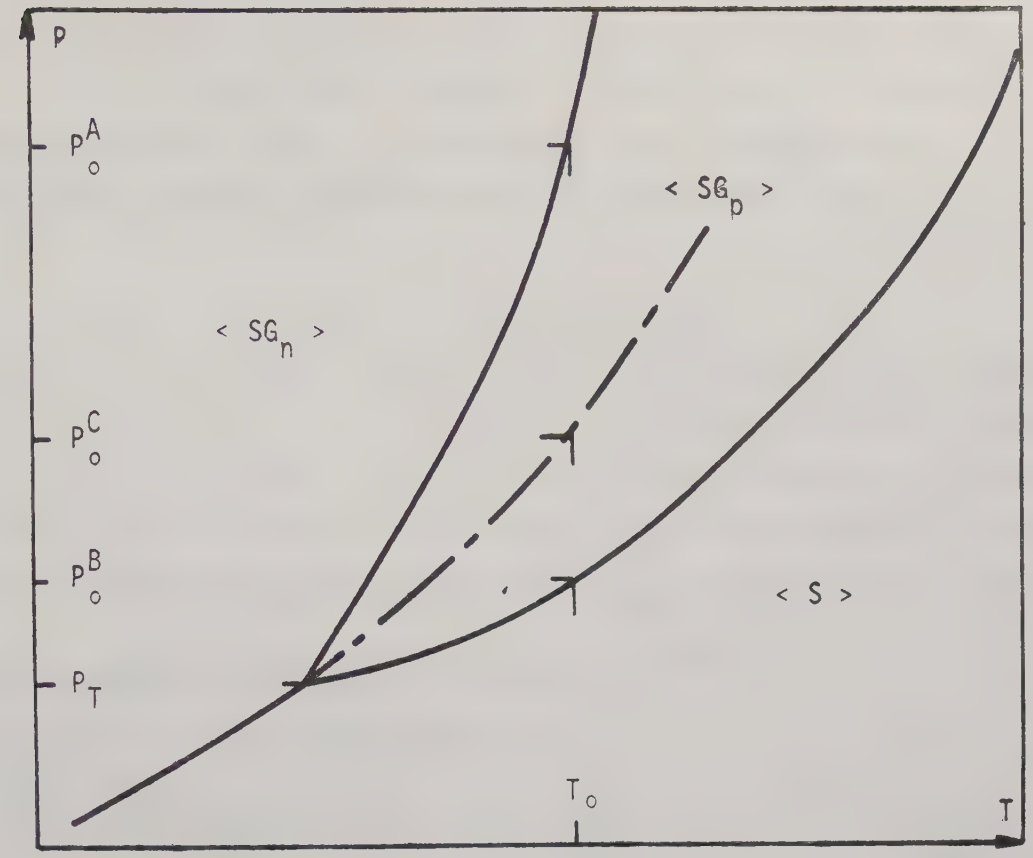


Figure III-1

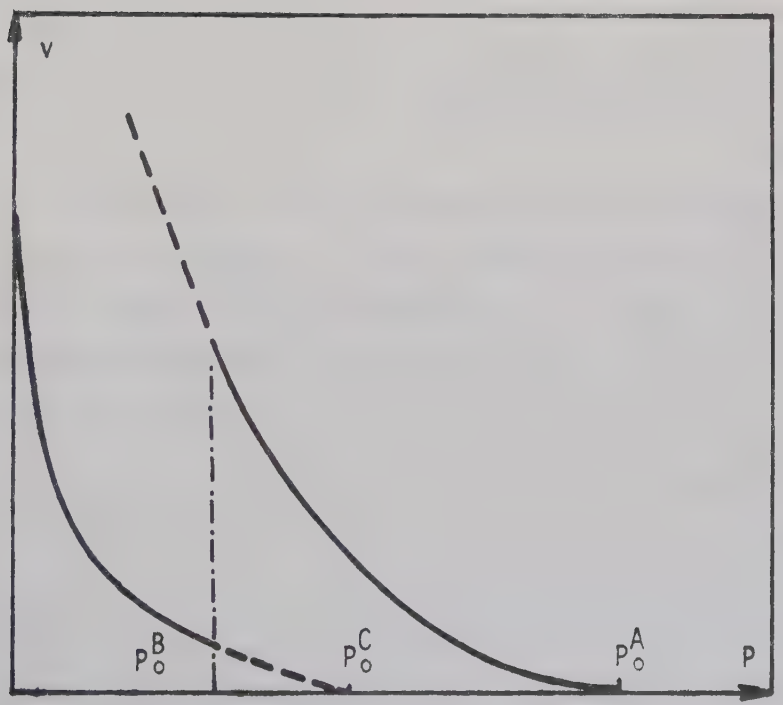


Figure III-2

A la température T_o, pour des pressions P telles que : $0 < P < P_o^B$ le solide SG_n conduit au solide S selon la réaction (C), qui possède la pression d'équilibre virtuelle P_o^C. Lorsque P devient supérieur à P_o^B, c'est la réaction A qui se produit, et ceci jusqu'à la pression d'équilibre P_o^A

Nous constatons ainsi que lorsque l'on fait croître la pression d'une valeur nulle jusqu'à une valeur P_o^A, notre système va être le siège de deux réactions successives.

La vitesse de décomposition de SG_n mesurée par exemple par la pente maximum de la courbe thermogravimétrique Δm (t) prendra alors en fonction de la pression l'allure indiquée sur la figure III-2. Nous avons choisi deux branches du type (a) (monotone décroissante) pour chaque réaction (B) et (A). Il va sans dire que l'on aurait pu choisir indifféremment le type de courbe (a), caractéristique d'une fonction v (P) monotone décroissante ou le type (b) présentant un maximum sur la courbe v (P).

A la pression P_o^B de changement de réaction, nous devons en théorie obtenir une discontinuité, marquée sur la figure III-2 par un trait mixtiligne vertical. En fait cette portion de courbe ne se présente jamais de cette manière, car la limite des domaines de stabilité de chaque composé est en pratique toujours un peu floue.

De plus, il est extrêmement malaisé dans cette zone de définir le régime cinétique suivi par la réaction : on peut envisager un degré d'avancement λ_1 pour la réaction (C) et λ_2 pour la réaction (A).

La réaction (C) peut être soit élémentaire, et les n molécules de G partent simultanément, soit être effectivement la somme de deux réactions (A) et (B). Dans la deuxième hypothèse, le composé SG_p apparaît comme un intermédiaire fugace.

Il semble que l'hypothèse la plus plausible soit la dernière car si on augmente la pression de vapeur de G, on constate que pour la même température, on n'a plus que (n - p) molécules G au lieu des n du solide SG_n qui sont extraites. Cela semble indiquer que les n molécules présentes dans le cristal de départ ne sont pas identiques, et qu'elles doivent partir à des vitesses et suivant un mécanisme différents.

Nos modèles ne rendent alors pas compte des courbes v (P) obtenues dans ce cas.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU PURE SUR LES CINETIQUES DE DECOMPOSITION DE QUELQUES HYDRATES SALINS

CHAPITRE IV

METHODES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Nous traiterons ici des diverses méthodes d'investigation utilisées pour l'étude des réactions de décomposition des hydrates salins suivants : le sulfate de lithium à une molécule d'eau - Li_2SO_4 , H_2O - l'heptaoxotétraborate de disodium décahydraté, communément appelé borax - $Na_2B_4O_7$, 10 H_2O - et enfin le chlorure de baryum à deux molécules d'eau - $BaCl_2$, 2 H_2O - .

Pour déterminer les différents domaines d'existence de phase ainsi que le degré d'avancement des réactions effectuées à température constante, nous avons fait appel à l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.).

Les phases mises en évidence ont été caractérisées par leur diffractogramme X et leurs spectres infra-rouge.

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.), et la microcalorimétrie nous ont permis de préciser les effets thermiques de la réaction.

Enfin, dans le cas du borax, nous avons complété les analyses précédentes par une étude de la texture du produit au moyen de méthodes classiques : B.E.T., et porosimétrie au mercure.

IV-1. L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'A.T.G. constitue la méthode fondamentale d'étude de réactions mettant en jeu des transferts de masse d'une phase solide en une phase gazeuse. Aussi allons-nous particulièrement développer la description de l'appareillage et du mode opératoire choisis.

IV-1-1. Description de l'installation (figure IV-1)

L'appareillage utilisé consiste essentiellement en une microbalance "SETARAM M.T.B. 10-8" équipée d'un enregistreur potentiométrique "LEEDS and NORTHRUP" à deux voies permettant le tracé simultané de la température et de la masse de l'échantillon en fonction du temps.

Pour opérer sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure, notre installation est reliée à un ballon à doubles parois entre lesquelles circule un mélange eau-alcool, ou de l'eau pure, dont la température est fixée à 0,1°C près soit par un cryostat "HAAKE KT 41", soit par une pompe thermorégulatrice "LAUDA".

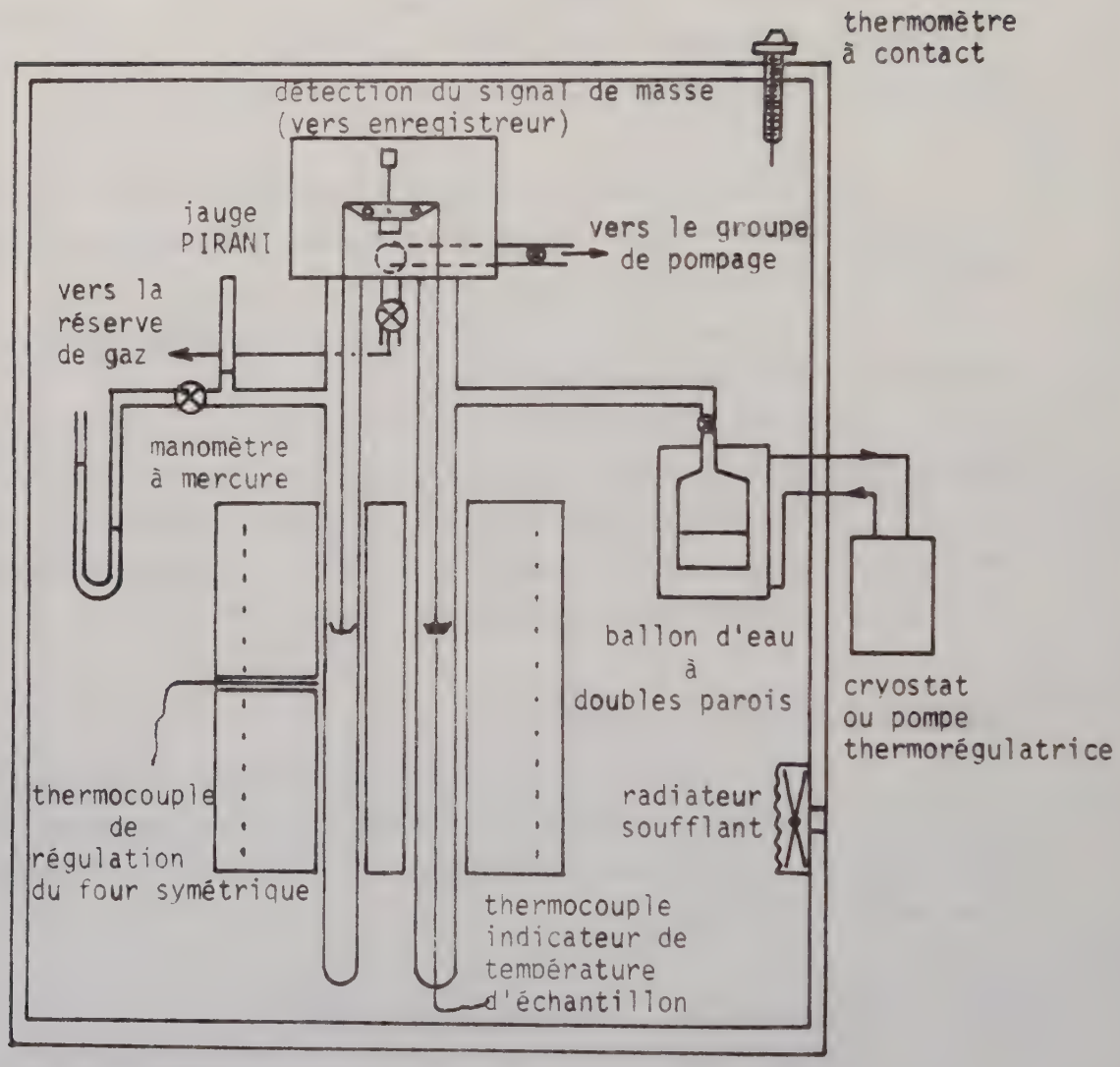

thermomètre
à contact
détection du signal de masse
(vers enregistreur)
jauge
PIRANI
vers le groupe
de pompage
vers la
réserve
de gaz
manomètre
à mercure
ballon d'eau
à
doubles parois
cryostat
ou pompe
thermorégulatrice
thermocouple
de
régulation
du four symétrique
radiateur
soufflant
thermocouple
indicateur de
température
d'échantillon

Figure IV-1

L'obtention de très basses pressions de vapeur d'eau dans des conditions rigoureuses est assurée par l'emploi d'un cryostat "AIR LIQUIDE BRT 12", susceptible de maintenir constantes à ± 1,5°C près des températures de l'ordre de 180 K.

L'enceinte interne du ballon contient de l'eau bidistillée, dont la température fixe la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte de mesure.

Pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à la pression de vapeur saturante à la température normale du laboratoire, il convient d'éviter tout point froid susceptible de modifier la pression fixée par le ballon. Pour cela, nous avons placé l'ensemble de l'appareillage dans une enceinte chauffée par deux radiateurs électriques. La température à l'intérieur de l'enceinte est régulée par un thermomètre à contact, à une valeur légèrement supérieure à celle de l'eau du ballon (55).

Le chauffage de l'échantillon s'effectue à l'aide d'un four symétrique "SETARAM version 1 000°C", associé à un régulateur-programmateur "SETARAM P.R.T 3 000".

Le contrôle de la température s'effectue par l'intermédiaire d'un couple Fer-Constantan, équipé d'un dispositif de compensation automatique de soudure froide. Ce couple plonge dans une nacelle, contenant le produit à étudier, située à proximité de la nacelle de mesure de la thermobalance, dans la zone homogène du four.

Pour vider l'enceinte de mesure de tout gaz, on utilise une pompe à palettes "BEAUDOIN" à deux étages, et une pompe à diffusion de vapeurs d'huile "BEAUDOIN", refroidie par une circulation d'eau.

La pression dans l'enceinte est contrôlée d'une part au moyen d'une jauge "PIRANI", et d'autre part grâce à un manomètre à mercure.

L'enceinte est également reliée à un dispositif permettant l'introduction de gaz dits étrangers à la déshydratation : hélium, azote, argon, dioxyde de carbone, tous de pureté N 48.

IV-1-2. Mode opératoire

Nous avons utilisé deux méthodes principales pour analyser nos échantillons : la méthode de programmation de température, et la méthode à température constante.

La première consiste à imposer à l'échantillon une variation de température uniforme au cours du temps, pour une pression constante du gaz émis. La température à partir de laquelle la décomposition commence constitue, dans des conditions de pressions données, une borne supérieure du domaine d'existence du composé de départ. En effet, cette température peut varier suivant les vitesses de montée en température adoptées. Néanmoins, cette méthode constitue un moyen commode pour délimiter les différents domaines d'existence des phases mises en jeu, puisqu'il suffit de quelques expériences sous différentes pressions pour avoir l'allure du diagramme (P, T).

La seconde méthode est évidemment utilisée pour obtenir le réseau de courbes degré d'avancement-temps, pour chacune des pressions maintenues constantes de gaz émis par la réaction.

Pour l'étude des hydrates selon la première méthode, nous avons suivi le mode opératoire suivant.

Nous avons mis en action le système de pompage jusqu'à l'obtention d'une pression résiduelle de 10^{-3} torr dans l'installation, puis nous avons opéré assez rapidement un balayage de vapeur d'eau, à une température suffisamment basse pour que les échantillons ne soient pas trop altérés par ce traitement. Nous nous sommes alors fixé une vitesse de montée en température (entre 5 et 8°C h^{-1} selon les cas).

La mise en température de l'échantillon, lorsque la méthode isotherme est utilisée, est effectuée de la façon suivante : le four, à la température désirée, est amené de la position basse à la position normale. Dans ces conditions, et aux températures d'étude considérées (de l'ordre de 50°C), la mise en température de l'échantillon ne demande qu'une dizaine de minutes. Au bout de ce laps de temps, on remplit très rapidement l'enceinte de vapeur d'eau à la pression désirée, de la même façon que précédemment.

Dans le cas où l'on étudie l'influence d'un gaz étranger, après avoir effectué le balayage à la vapeur d'eau, on revide l'enceinte, on introduit le gaz, dont la pression est mesurée au manomètre à mercure, puis on admet de nouveau la vapeur d'eau dans l'installation. Nous avons vérifié que la dissolution du gaz étranger dans l'eau du ballon permettant de fixer la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte était très faible pour les gaz considérés, et que la pression partielle de vapeur d'eau ne pouvait en aucun cas être modifiée de façon sensible par l'introduction de tels gaz.

IV-2. L'ANALYSE STRUCTURALE

IV-2-1. Rayons X

Pour l'étude radiocristallographique, nous avons utilisé un diffractomètre "C.G.R. Thêta 60", équipé d'un compteur proportionnel.

La raie K_{α_1} du cuivre (λ = 1,5405 Å) est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe. Le goniomètre est muni d'un four à résistance de kanthal (licence C.N.R.S., invention BARRET et GERARD). Ce four est prévu pour travailler sous atmosphère contrôlée : il est relié à un dispositif permettant d'opérer sous pression contrôlée de vapeur d'eau ou d'argon.

La régulation de température est assurée par un appareil "SETARAM RT 64" (55).

Les échantillons sont constitués de poudres fines pressées en pastilles.

Dans la mesure du possible, nous avons cherché à connaître avec précision les diffractogrammes de nos produits. Dans certains cas, nous avons ainsi pu indexer les raies obtenues avec une précision sur l'angle de BRAGG de 5.10^{-3} degré θ grâce à la présence, dans l'échantillon, de poudre d'argent servant d'étalon interne. Puis nous avons calculé les paramètres de la maille et les distances réticulaires théoriques à l'aide d'un programme d'affinement fondé sur la méthode des moindres carrés.

IV-2-2. L'absorption infra-rouge

Afin de caractériser les hydrates salins rencontrés, et en particulier préciser la nature de l'eau les constituant, nous avons procédé à une analyse de leurs spectres d'absorption infra-rouge. Ceux-ci ont été obtenus au moyen d'un spectrophotomètre "PERKIN ELMER 457" qui permet de balayer les nombres d'onde compris entre 4 000 et 250 cm^{-1}.

Nous avons retenu la technique de broyage et de dispersion du produit dans de l'huile minérale (nujol). L'émulsion obtenue est ensuite emprisonnée entre deux fenêtres de bromure de potassium anhydre.

IV-3. L'ANALYSE THERMIQUE

IV-3-1. L'analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Nous avons utilisé un appareil d'analyse thermique différentielle "SETARAM, version 1 000°C séparée".

Nos résultats ont été obtenus avec une tête à micro-creusets en forme de calotte sphérique. Le creuset en platine constitue l'un des éléments du thermocouple.

Le produit est étalé en une mince couche qui favorise les interactions avec la phase gazeuse. On utilise une masse de 3 mg de produit environ (10 mg pour les expériences de thermogravimétrie). Une telle masse est parfois insuffisante pour mettre en évidence de faibles effets thermiques, et alors l'emploi de macro-coupelles, possédant des creusets cylindriques peut être rendu nécessaire.

Cependant l'emploi de très faibles quantités de produit est préférable à priori car il permet de diminuer l'alacrité du thermocouple.

Ces deux coupelles de référence contiennent de l'alumine calcinée "MERCK pro analysi".

Enfin l'installation est reliée au dispositif classique permettant de fixer des pressions contrôlées de vapeur d'eau.

Le mode opératoire est identique à celui utilisé en A.T.G. pour le tracé du diagramme (P, T).

IV-3-2. La microcalorimétrie

L'étude isotherme des effets thermiques de la réaction a été effectuée à l'aide d'un microcalorimètre CALVET modèle "haute température" des établissements "SETARAM", dont la plage d'utilisation s'étend de 50 mW à 1 W, susceptible d'atteindre la température de 800°C. Le microcalorimètre est régulé par un régulateur programmateur "SETARAM RT 64".

Le signal calorimétrique est amplifié par un appareil "SETARAM amplispot"

La correction du signal peut s'effectuer suivant deux méthodes : l'une fondée sur l'équation de TIAN (58), généralisée aux phénomènes rapides par CAMIA, GARRIGUES et ROUX (59), comprenant le calcul sur ordinateur des constantes de temps de l'équation, l'autre utilisant un circuit analogique que décrivent THOUVENIN, HINNEN et ROUSSEAU (61).

Le signal normal et le signal corrigé sont enregistrés simultanément sur un enregistreur à deux voies "SEFRAM".

Un dispositif classique permet de vider l'enceinte de tout gaz et de travailler sous atmosphère contrôlée de vapeur d'eau pure.

On opère sur des échantillons dont la masse initiale est de 4 g environ.

L'étalonnage s'effectue à l'aide d'une canne à effet Joule (62).

Si la pression du gaz dans l'enceinte ne modifie pas le signal microcalorimétrique pour une sensibilité donnée, le changement de sensibilité modifie cependant l'étalonnage du signal corrigé (63).

Le signal normal est insensible à ce facteur, et c'est lui que nous avons choisi pour l'évaluation de l'enthalpie réactionnelle.

Nous présenterons l'allure du phénomène thermique en fonction du temps à partir du signal corrigé qui possède évidemment une meilleure alacrité.

IV-4. ETUDE DE LA TEXTURE

Nous avons appliqué les méthodes suivantes au produit de déshydratation du borax (dans des conditions qui seront précisées), car ce corps se présente sous forme monolithe, et dans ces conditions, un régime diffusionnel pouvait s'instaurer au sein du produit formé : les études de la surface spécifique et de la répartition des pores sont réalisées avec la méthode B.E.T. et la porosimétrie au mercure.

IV-4-1. Méthode B.E.T.

La méthode B.E.T. (64) est utilisée avec du krypton comme gaz adsorbable. Les manipulations sont faites sur des échantillons de 500 mg environ, à la température de l'azote liquide.

IV-4-2. Porosimétrie au mercure

Les spectres de répartition des pores en fonction de leur rayon moyen ont été effectués grâce à un porosimètre à mercure "CARLO ERBA, modèle 70".

La plage de pression recouverte par cet appareil s'étend de 0 à 2 000 $kg\ cm^{-2}$, ce qui permet de déterminer des rayons de pores compris entre 37 et 7 500 Å. On enregistre simultanément la pression à laquelle est soumis l'échantillon, et le volume des pores.

Afin d'éliminer l'effet dû à la compressibilité du mercure qui, s'il était négligé, conduirait à une valeur excessive du volume des pores de l'échantillon, nous avons tracé une fois pour toutes la courbe (pression-volume) du mercure seul, et à l'aide de celle-ci, nous avons corrigé les courbes expérimentales obtenues avec nos échantillons.

Pour toutes nos expériences, nous avons utilisé un dilatomètre type "SMH6" dont le capillaire possède une surface de 0,28 cm^2. La masse des différents échantillons est de l'ordre de 1,5 g (quantité mesurée exactement).

Chaque lot est constitué de plusieurs monocristaux dont la plus petite dimension est de l'ordre de 1 mm.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU SULFATE DE LITHIUM A UNE MOLECULE D'EAU

V-1. ETUDE DES DOMAINES D'EXISTENCE DES PHASES HYDRATEES OU NON DU SULFATE DE LITHIUM

La littérature (83 à 87) signale deux variétés du sulfate de lithium : le composé à une molécule d'eau, et le composé anhydre. Ce dernier est lui-même susceptible d'exister sous diverses formes cristallines, selon la température choisie.

Afin de préciser les domaines d'existence de ces phases, ainsi que la valeur de la variance du système constitué par le composé à une molécule d'eau et l'anhydre obtenu à basse température ($T < 200°C$), nous avons entrepris l'étude thermogravimétrique (montée linéaire en température de $5°C\ h^{-1}$).

Le sulfate de lithium monohydraté que nous avons utilisé est un produit "MERCK pro analysi", broyé et tamisé.

Pour l'ensemble de nos travaux, nous avons retenu la fraction de granulométrie comprise entre 100 et 150 µ.

La figure V-1 représente l'allure et l'évolution des courbes A.T.G. obtenues sous différentes pressions de vapeur d'eau maintenue constantes.

Nous ne décelons aucun accident dans tout le domaine de pression et de température étudié. De plus, si l'on maintient constante la température, la réaction se poursuit,quand elle a lieu, jusqu'à ce que la composition de la phase anhydre soit atteinte (voir plus loin l'étude A.T.G. isobare et isotherme). Dans ces conditions, on peut tracer approximativement - figure V-2 - la ligne qui sépare les domaines de stabilité des deux composés mis en jeu dans la réaction.

Le franchissement de cette ligne se traduit par la déshydratation univariante du sulfate de lithium à une molécule d'eau, suivant la réaction :

$$< Li_2SO_4 , H_2O > \rightarrow < Li_2SO_4 > + (H_2O)$$

Nous allons nous attacher à caractériser ces deux phases solides.

V-2. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES

La structure du sulfate de lithium à une molécule d'eau a fait l'objet de nombreux travaux par radiocristallographie (70-71), par spectroscopie RAMAN (72), par spectroscopie infra-rouge (73), par résonance magnétique nucléaire (74-75).

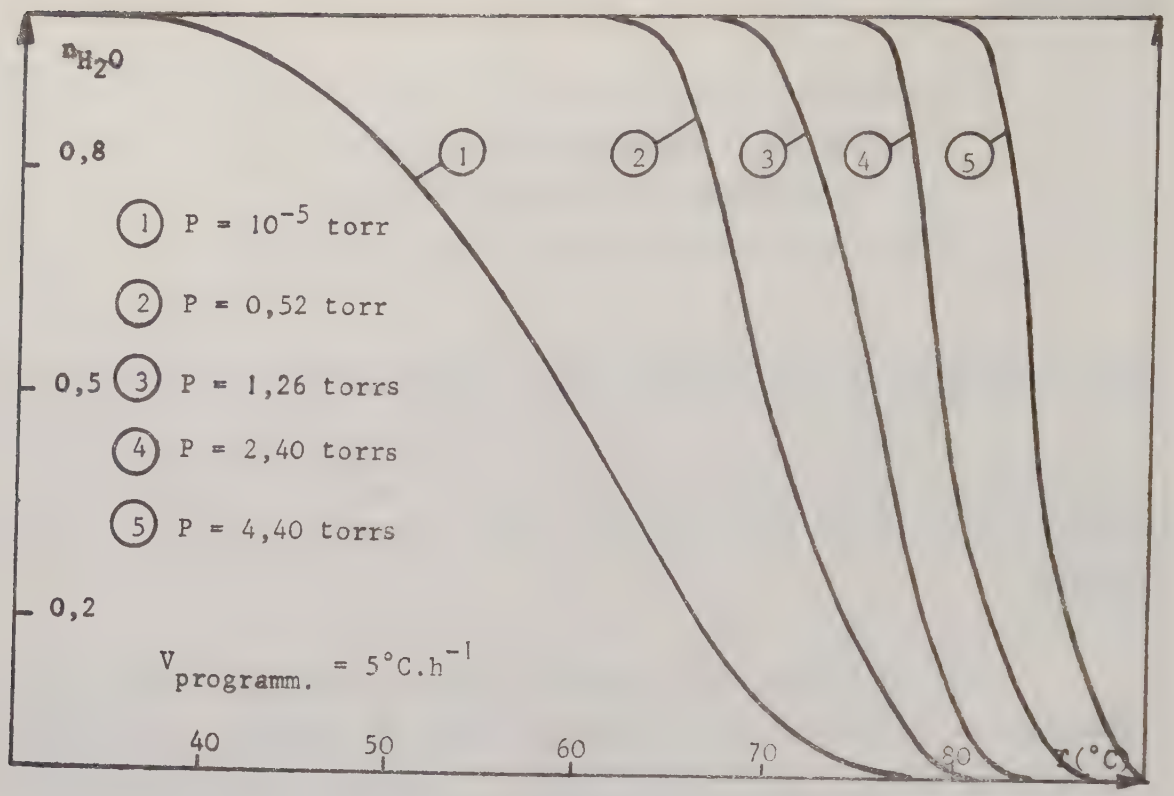


Figure V-1

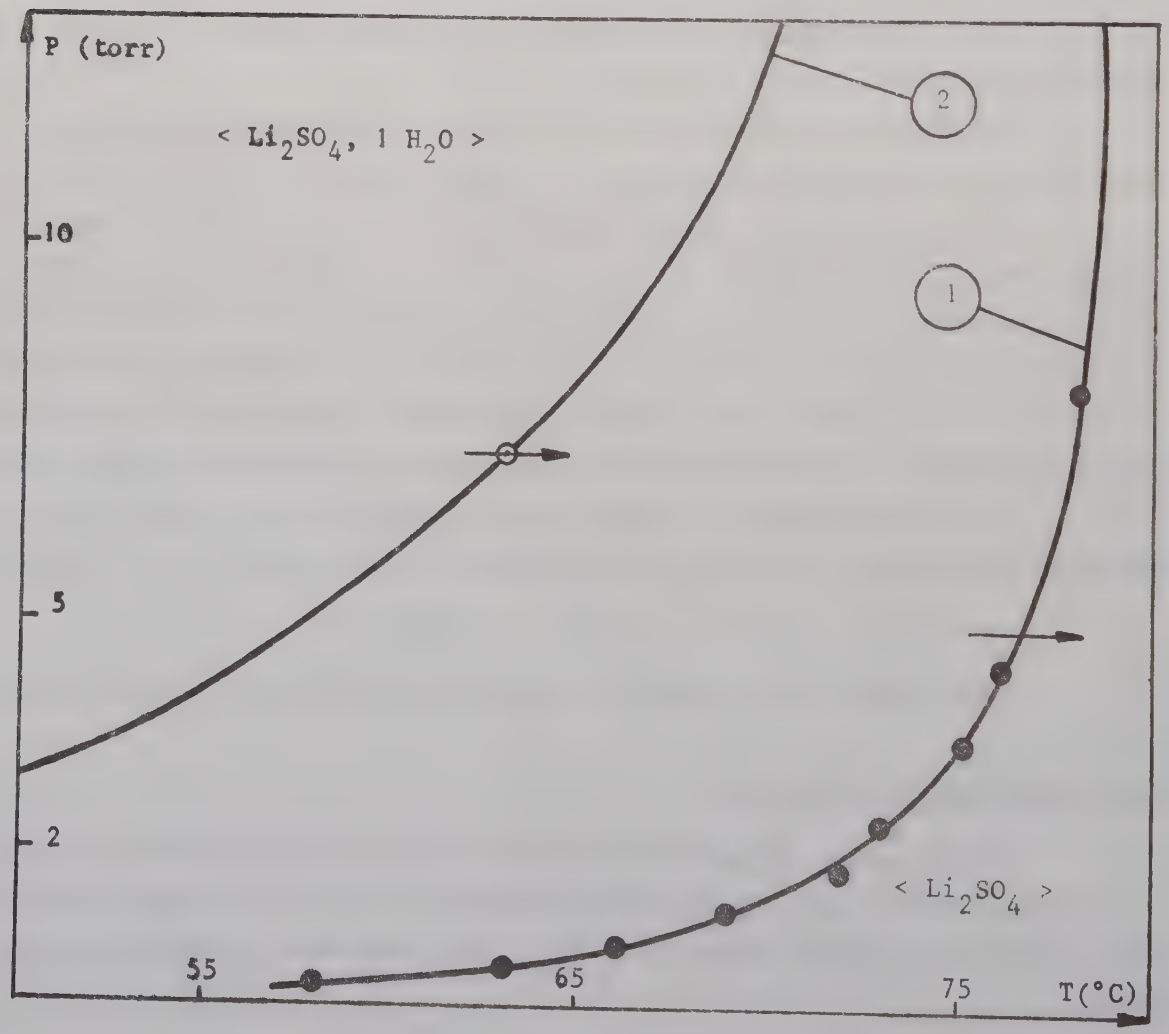


Figure. V-2

La maille est monoclinique, de groupe spatial P_{2_1}.

A partir des indications de LARSON et HELMHOLZ (70), toutes les raies de notre diffractogramme ont pu être indexées.

A l'aide d'un programme fondé sur la méthode des moindres carrés, les paramètres ont été affinés.

Dans l'atmosphère normale du laboratoire, à 23°C, nous obtenons :

$a = 5,455 \pm 0,005$ Å $\qquad c = 8,181 \pm 0,005$ Å

$b = 4,862 \pm 0,005$ Å $\qquad \beta = 107° 14' \pm 1'$

Le tableau V-1 présente les valeurs des distances réticulaires observées et calculées, ainsi que l'indexation et l'intensité des raies.

La densité expérimentale est de 2,06 (76-77).

Connaissant le volume de maille ($207,29.10^{-24}$ cm^3), nous en déduisons le nombre de groupements formulaires par maille : 2,01, soit sensiblement 2. La valeur de la densité théorique à 23°C est : $d = 2,05$.

Il n'est pas rare (9, 78) que le produit de déshydratation ou de décomposition d'un solide soit une phase pouvant être modifiée selon ses conditions de préparation : suivant les auteurs, les clichés X de tels produits peuvent donc s'avérer très différents.

Le sulfate de lithium anhydre semble présenter des difficultés analogues : outre la variété cubique connue (65, 79), une variété monoclinique, stable à la température ordinaire,est signalée par ALBRIGHT (80).

Néanmoins le cliché X du sulfate anhydre obtenu à 92°C par VASIL'EV, ERSHOVA, UTKINA et CHEBOTAREV, sous une pression de vapeur d'eau de 1 torr, ne correspond aucunement au cliché présenté par ALBRIGHT.

A la température de 63°C, nous avons préparé quatre lots de sulfate anhydre sous les pressions de vapeur d'eau pure suivantes : 0,01 - 0,80 - 1,20 - 4,20 torrs. Quelle que soit la pression de vapeur d'eau, nous obtenons le même diffractogramme, dont les caractéristiques (distances réticulaires et intensités observées) sont rassemblées dans le tableau V-2.

Si ces résultats sont voisins de ceux d'ALBRIGHT, nous n'avons cependant pas pu indexer l'ensemble de nos raies à partir des paramètres qu'il propose :

$a = 8,25$ Å $\qquad c = 8,44$ Å

$b = 4,95$ Å $\qquad \beta = 107° 54'$

TABLEAU V-1

h k l	d_{obs}	d_{cale}	I/I_o	h k l	d_{obs}	d_{cale}	I/I_o
0 0 1	7,826	7,813	6	1 1 $\bar{3}$	2,337	2,338	10
1 0 0	5,223	5,211	25	2 1 0	2,295	2,297	20
1 0 $\bar{1}$	5,100	5,087	100	2 0 1	2,275	2,278	12
0 1 1	4,134	4,128	65	2 1 $\bar{2}$	2,253	2,254	9
0 0 2	3,904	3,907	48	1 2 $\bar{1}$	2,191	2,193	10
1 0 1	3,843	3,842	92	0 2 $\bar{2}$	2,059	2,064	12
1 0 $\bar{2}$	3,704	3,696	27	1 0 $\bar{4}$	2,037	2,038	15
1 1 0	3,563	3,555	70	2 1 $\bar{3}$	2,002	2,001	3
0 1 2	3,049	3,045	85	2 0 2	1,9210	1,9209	10
1 1 1	3,019	3,014	5	2 0 $\bar{4}$	1,8469	1,8477	3
1 1 $\bar{2}$	2,946	2,942	42	2 2 $\bar{1}$	1,8129	1,8144	7
1 0 2	2,755	2,758	12	3 0 $\bar{2}$	1,7975	1,7973	7
2 0 $\bar{1}$	2,727	2,726	50	2 2 0	1,7773	1,7776	4
1 0 $\bar{3}$	2,665	2,667	15	2 2 $\bar{2}$	1,7591	1,7574	3
2 0 0 0 0 3	2,602	2,606 2,604	3	3 0 0	1,7349	1,7371	9
2 0 $\bar{2}$	2,543	2,543	10	2 1 $\bar{4}$	1,7270	1,7272	7
0 2 0	2,436	2,431	21	3 0 $\bar{3}$	1,6973	1,6956	8
1 1 2	2,397	2,399	6	3 1 0	1,6353	1,6353	2
2 1 $\bar{1}$	2,377	2,378	5	3 0 1	1,6002	1,5984	12

d_{obs}	I/I_o	d_{obs}	I/I_o
4,206	10	2,159	2
3,990	100	2,077	4
3,593	4	1,9901	1
3,448	17	1,9261	2
3,314	1	1,6635	3
3,171	9	1,5820	4
2,772	7	1,4011	4
2,440	30	1,3565	1

TABLEAU V-2

nature de l'eau	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	k_1 (10^5 dyne cm^{-1})	$\frac{k_\delta}{1^2}$ (10^6 dyne cm^{-1})	$\widehat{HOH}$
eau gazeuse	3 652	1 595	3 756	7,67	6,94	118°6
eau dans Li_2SO_4 , 1 H_2O	3 475	1 610	3 535	6,87	7,15	107°2
	3 475	1 610	3 620	7,04	6,98	133°9
eau dissoute dans $CaSO_4$ γ	3 550	1 620	3 600	7,14	7,3	104°0

TABLEAU V-3

Si le spectre infra-rouge du sulfate de lithium à une molécule d'eau a été bien étudié (72-73, 81), il n'en est pas de même pour le composé anhydre.

Nous nous proposons de comparer les spectres de ces deux solides.

Les échantillons déshydratés sont noyés très rapidement dans le nujol, dès leur sortie de l'enceinte de préparation ; il est très probable que la présence éventuelle d'eau décelée dans le produit pseudo-anhydre ne provient pas alors d'une réhydratation partielle de ce produit.

La figure V-3 montre les parties des spectres obtenus dans les régions : 3 900 - 3 100 cm^{-1} et 1 800 - 1 500 cm^{-1}.

Le composé à une molécule d'eau présente dans la première de ces régions une bande large due à l'eau, avec un maximum à 3 480 cm^{-1}, et quatre épaulements à 3 620, 3 535, 3 290 et 3 200 cm^{-1}. La bande de déformation de l'eau se situe à 1 610 cm^{-1}.

Le composé anhydre présente les mêmes bandes, mais avec des intensités très faibles d'autant moins marquées que la pression de vapeur d'eau imposée lors de la préparation du produit est plus basse. Ce résultat peut s'interpréter soit en admettant l'existence d'eau adsorbée sur l'anhydre, soit une légère solubilité de l'eau dans le solide anhydre. La quantité d'eau retenue est toutefois trop faible pour être décelée en thermogravimétrie.

Dans le spectre du composé à une molécule d'eau, les bandes à 3 475 cm^{-1} et 1 610 cm^{-1} sont respectivement attribuées à la vibration de valence symétrique ν_1 et à la vibration de déformation ν_2 de la molécule d'eau. Il existe une incertitude concernant la fréquence de la vibration antisymétrique ν_3 que l'on peut prendre égale à 3 535 ou à 3 620 cm^{-1} (72-73).

A partir de la formule de BJERRUM (82), il est possible de calculer les constantes de forces k_1 et k_δ entre les atomes de la molécule d'eau, ainsi que l'angle valenciel $\widehat{HOH}$ (84).

Le tableau V-3 nous montre les résultats obtenus. Si nous adoptons pour ν_3 la valeur de 3 620 cm^{-1}, on remarque que l'angle valenciel trouvé alors est très voisin de celui qui caractérise la molécule d'eau dans le sulfate de calcium γ (84).

On serait alors conduit à admettre que l'eau dans le sulfate de lithium est particulièrement libre : les résultats de résonance magnétique nucléaire et de diffraction neutronique (85 à 88) confirment cette hypothèse.

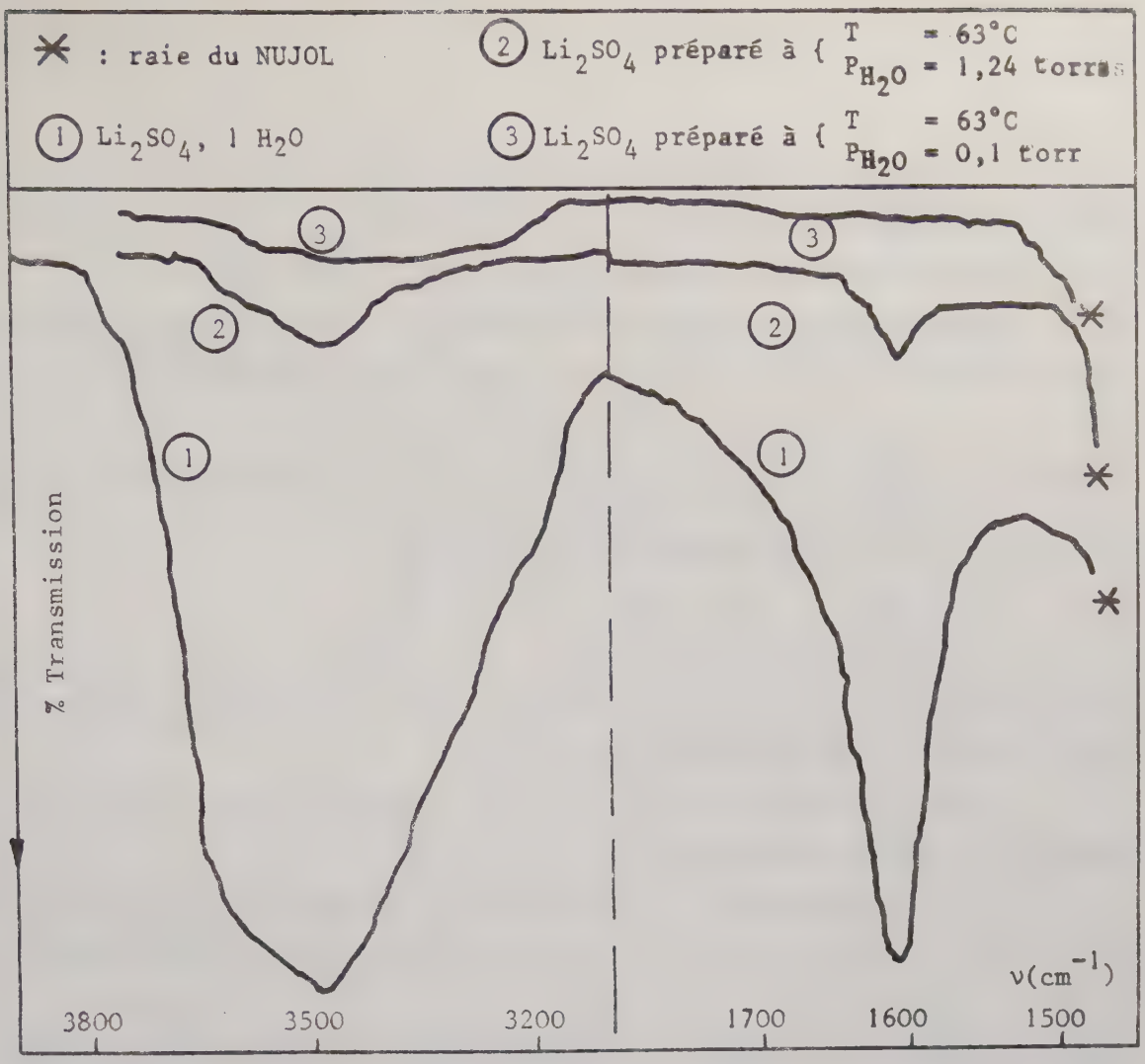


Figure V-3

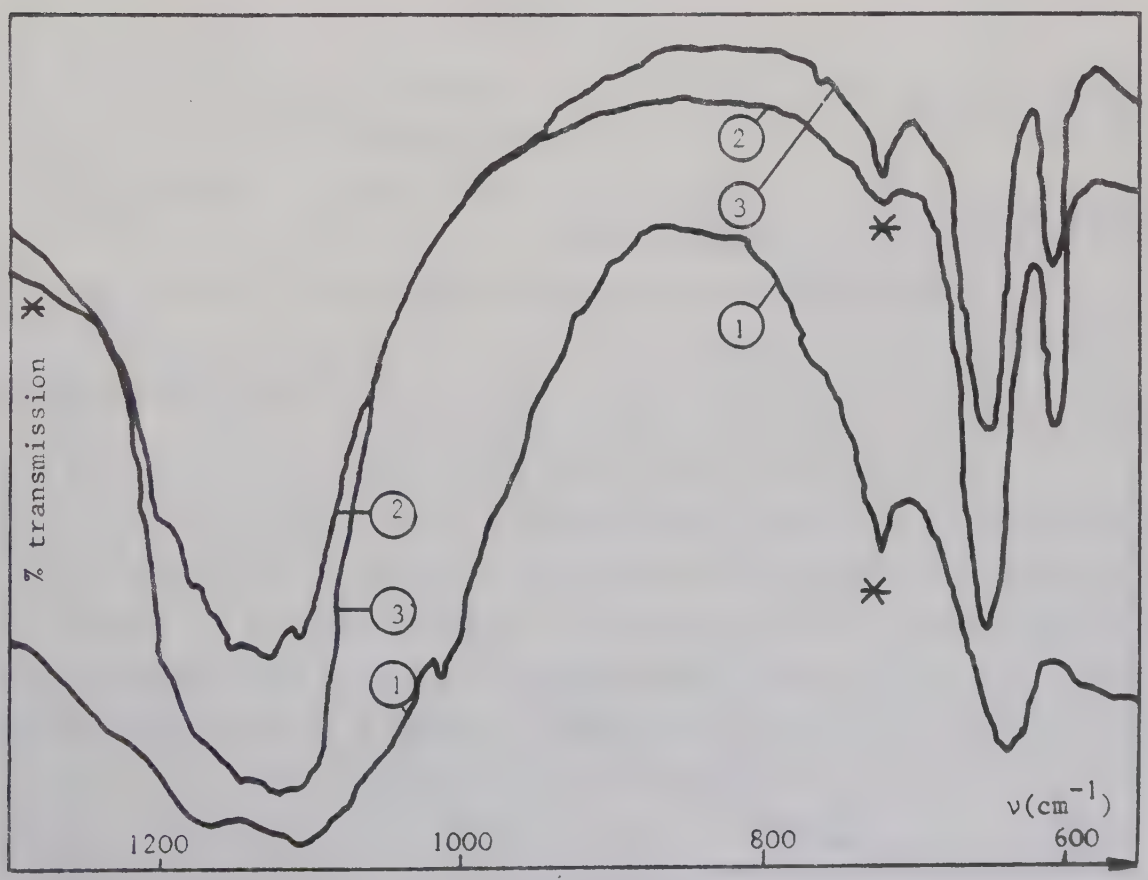


Figure V-4

La distance moyenne dans le sulfate de lithium à une molécule d'eau entre les atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau est de 1,55 Å. Entre un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène, la distance est de 0,95 Å.

De telles valeurs sont très proches de celles obtenues par des méthodes identiques sur de l'eau libre (1,52 et 0,96 Å respectivement).

La figure V-4 montre la partie du spectre comprise entre 900 et 1 300 cm^{-1}

D'après KOHLRAUSCH (89) les fréquences fondamentales du groupement SO_4^{--} ont respectivement pour nombres d'onde exprimés en cm^{-1} :

$\nu_1 = 981$, $\nu_2 = 451$, $\nu_3 = 1\,104$ et $\nu_4 = 613$

La bande large obtenue entre 1 300 et 900 cm^{-1} doit être attribuée aux fréquences ν_1 et ν_3 du groupement sulfate, et la raie obtenue sur le composé hydraté à 640 cm^{-1} est due à la fréquence ν_4.

Nous remarquons que le spectre du composé hydraté diffère de celui des formes anhydres par deux aspects :

1) L'existence sur le monohydrate d'une raie fine à 1 010 cm^{-1} dont la présence encore inexpliquée a été remarquée pour des sulfates de métaux différents, par d'autres auteurs (23, 84 et 90).

2) Dans le spectre du composé anhydre, la raie ν_4 est dédoublée à 610 et 650 cm^{-1}.

En conclusion, les spectres d'absorption infra-rouge et le diffractogramme du sulfate de lithium anhydre ne dépendent pratiquement pas à 63°C de la pression de vapeur d'eau d'obtention de ce produit.

V-3. EFFETS THERMIQUES DE LA DESHYDRATATION

L'étude par analyse thermique différentielle a été effectuée avec une vitesse de chauffage de 300°C h^{-1}.

La figure V-5 présente l'allure et l'évolution des courbes obtenues sous différentes pressions de vapeur d'eau pure.

Le fait qu'aucun accident ne soit à signaler sur l'ensemble de ces courbes montre la probable simultanéité de la déshydratation et du changement structural. Ceci n'est pas toujours vrai : lorsque le changement de phase suit la déshydratation, cela se traduit par un accident sur le pic endothermique de la réaction ; le pic peut être altéré au point de se transformer en deux pics successifs, l'un dû à la déshydratation, l'autre à la modification de structure, comme le montrent des études récentes (91 à 93).

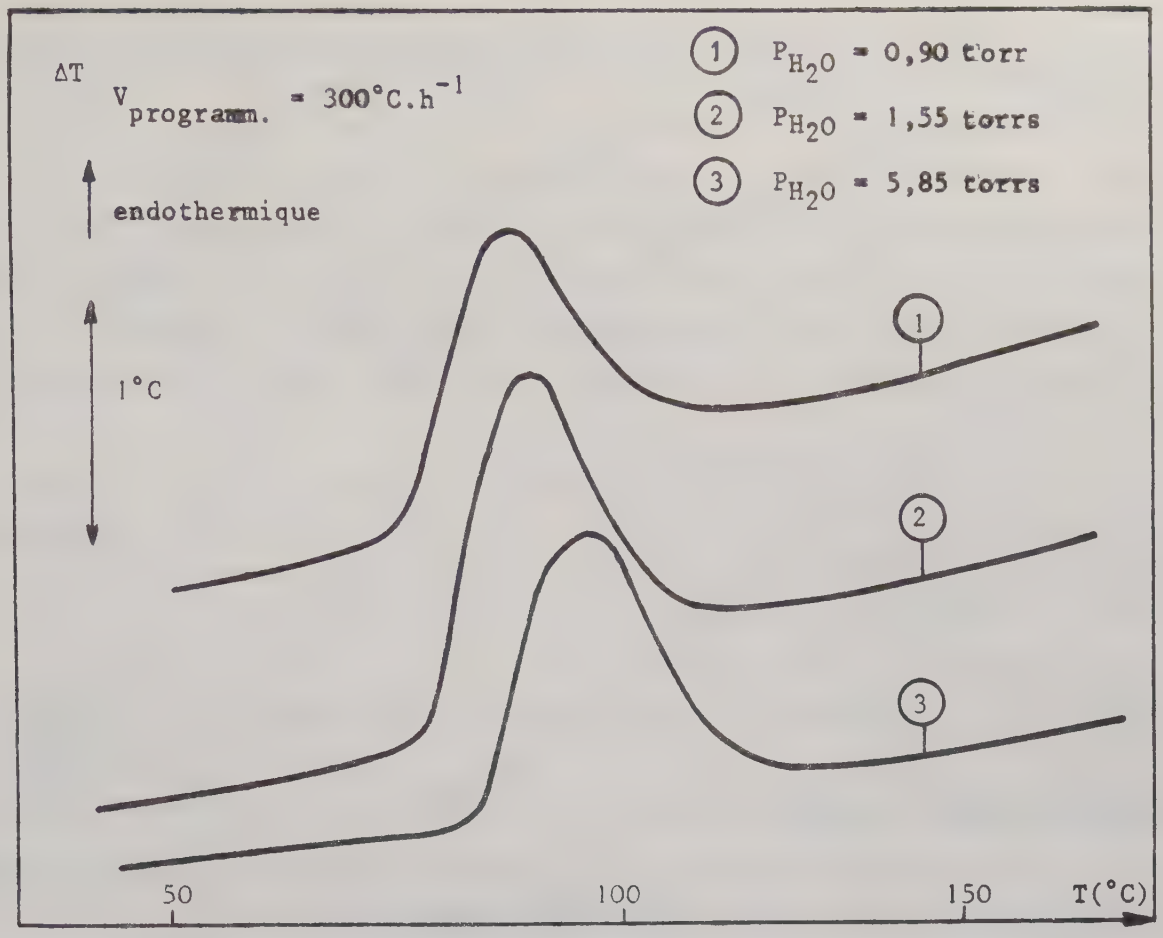


Figure V-5

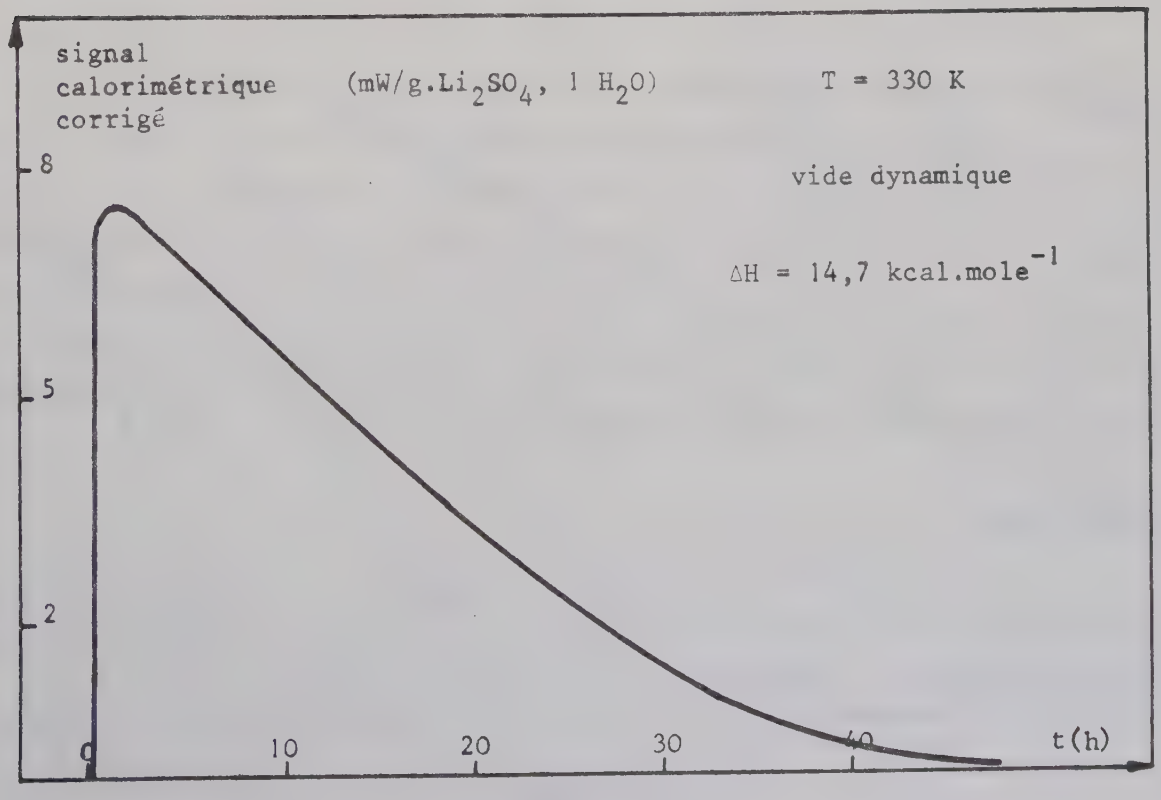


Figure V-6

Pour l'étude isotherme de l'effet thermique, conduite sur un microcalorimètre, nous avons opéré avec quatre grammes d'échantillon. Après l'introduction des deux cellules, l'une contenant l'échantillon, l'autre de l'alumine calcinée, au sein du microcalorimètre, nous avons laissé le signal se stabiliser durant douze heures, à la température de 57°C, sous une pression partielle de vapeur d'eau de 10 torrs. Puis nous avons mis en action le système de pompage. A cette température, sous une pression de vapeur d'eau inférieure à 10^{-2} torr, le sulfate de lithium perd sa molécule d'eau, conformément au diagramme (P, T), de la figure V-2.

Le signal corrigé du thermogramme est représenté sur la figure V-6. On constate qu'il ne présente aucun accident, ce qui confirme la probabilité d'un synchronisme du départ de l'eau et du changement de phase du solide.

A 63°C, la valeur de l'enthalpie de réaction est :

$\Delta H = 14,7 \pm 0,7$ kcal mole^{-1},

valeur assez proche de celle calculée à partir des tables (94) : 13,9 kcal mole^{-1}.

V-4. ETUDE ISOBARE ET ISOTHERME

Notre but est de définir ici le régime cinétique, et de déterminer la loi de pression suivie par la vitesse réactionnelle.

Pour cela, nous avons adopté la méthode d'analyse thermogravimétrique : pour des pressions de vapeur d'eau pure contrôlée comprises entre 10^{-2} et 4 torrs, nous avons suivi à 23°C le comportement du sulfate de lithium monohydraté pulvérulent (granulométrie 100 - 150 µ).

La figure V-7 donne l'allure des courbes cinétiques représentant les variations du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps.

L'étude en programmation de température (figures V-1 et 2) ne laisse pas prévoir de réaction à 63°C pour des pressions supérieures à 0,5 torr. Cependant, dans des conditions isothermes, la réaction se produit même au-dessus de 4 torrs. Ceci s'explique par le fait que la courbe limitant les domaines d'existence des phases, obtenue par une programmation même lente de température, n'est pas la courbe d'équilibre. Le phénomène d'entraînement lié à toute programmation ne peut jamais être supprimé totalement.

V-5. INTERPRETATION

La loi cinétique est une loi de propagation interfaciale. La constante de propagation est supposée identique pour chacune des faces d'un grain de sulfate de lithium à une molécule d'eau, assimilé à un cube.

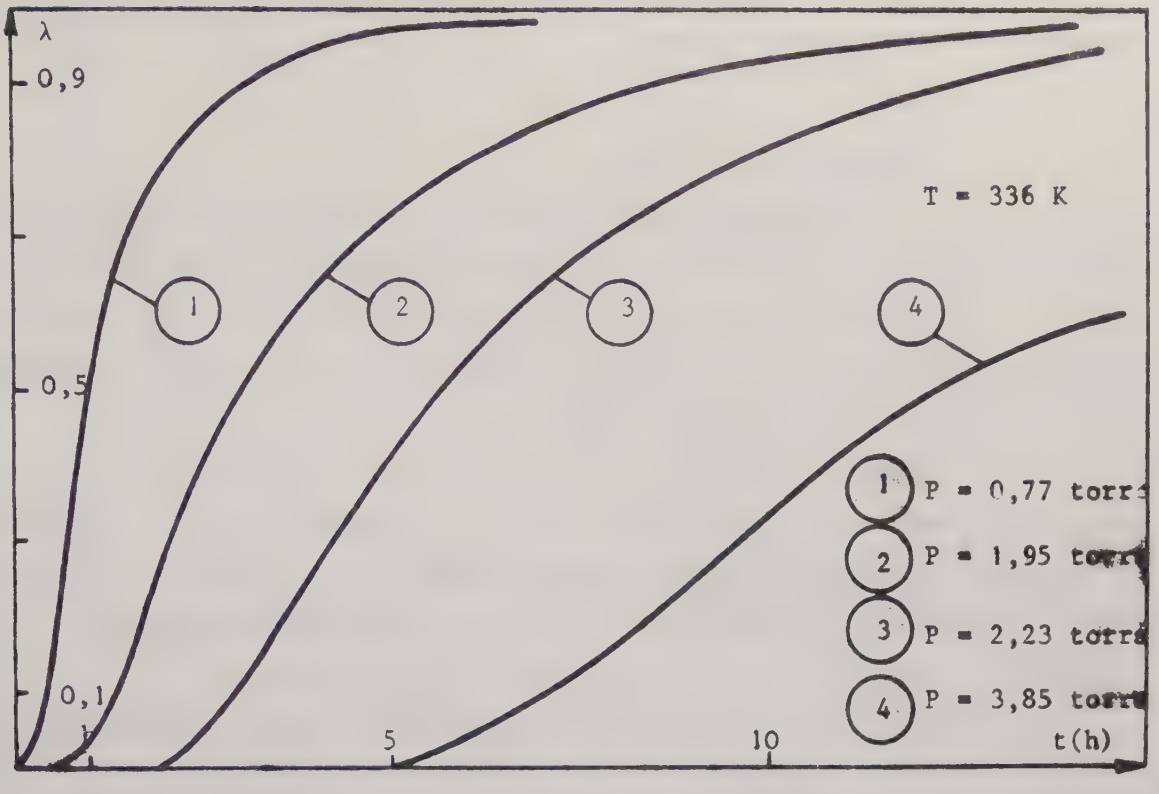


Figure V-7

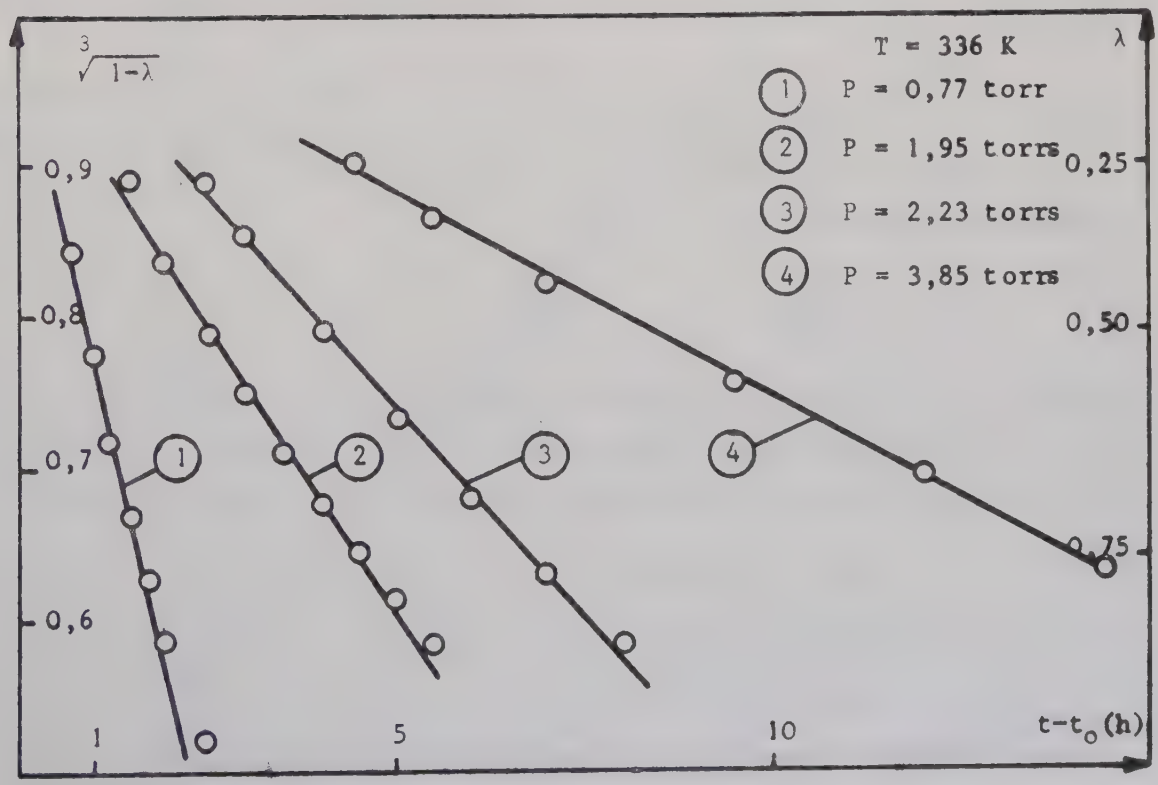


Figure V-8

Si tous les grains s'attaquent sensiblement en même temps, la loi cinétique globale sera donnée par :

$$2\frac{k_a\, t}{a_o} = 1 - \sqrt[3]{1-\lambda}$$

où λ, t, a_o, k_a représentent respectivement le degré d'avancement, le temps, la dimension moyenne d'un grain, et la constante moyenne de propagation interfaciale.

La figure V-8 montre que pour des degrés d'avancement compris entre 0,35 et 0,80, il existe une relation linéaire entre le temps et la quantité $\sqrt[3]{1-\lambda}$, et ceci quelle que soit la pression.

La pente des droites $\sqrt[3]{1-\lambda} = f(t)$ représente $2\frac{k_a}{a_o}$

Compte tenu de la granulométrie, on adopte pour a_o la valeur de 125 µ. Il est ainsi possible de déterminer les valeurs de k_a pour chaque pression.

La figure V-9 nous montre les variations de la constante k_a avec la pression : la fonction k_a (P) est monotone décroissante.

D'après les mécanismes que nous avons proposés, un tel type de courbe peut se rattacher au groupe défini par un régime pur de changement de phase.

En effet, les études thermogravimétriques et structurales montrent que le produit de la déshydratation du sulfate de lithium à une molécule d'eau est le même dans toutes les conditions étudiées, la microcalorimétrie et l'A.T.D. mettent en évidence la simultanéité des phénomènes, ce qui permet d'envisager un régime stationnaire.

L'étude cinétique met en évidence un régime pur de propagation interfaciale. Nous respectons donc les conditions d'application de nos mécanismes.

D'autre part, comme le montre la figure V-10, l'équation de la courbe k_a (P) peut se mettre sous la forme :

$$k_a = \frac{P_o - P}{A + BP}$$

expression dans laquelle P_o désigne la pression d'équilibre du système (pression qui annule la vitesse). Les coefficients A, B et P_o ont été calculés sur ordinateur et affinés par une méthode des moindres carrés. Nous obtenons :

$A = 1{,}88\ 10^{-3}$ torr h cm^{-1}

$B = 5{,}18\ 10^{-3}$ h cm^{-1}

$P_o = 7{,}2$ torrs

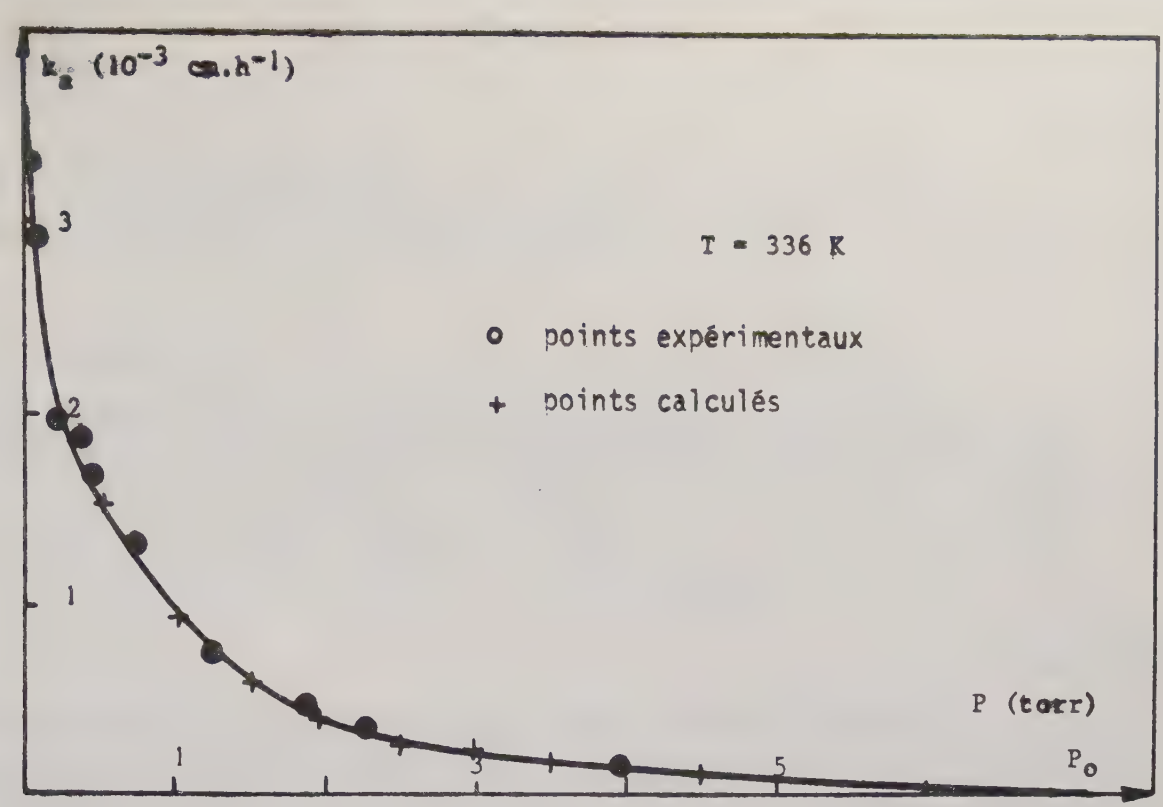


Figure V-9

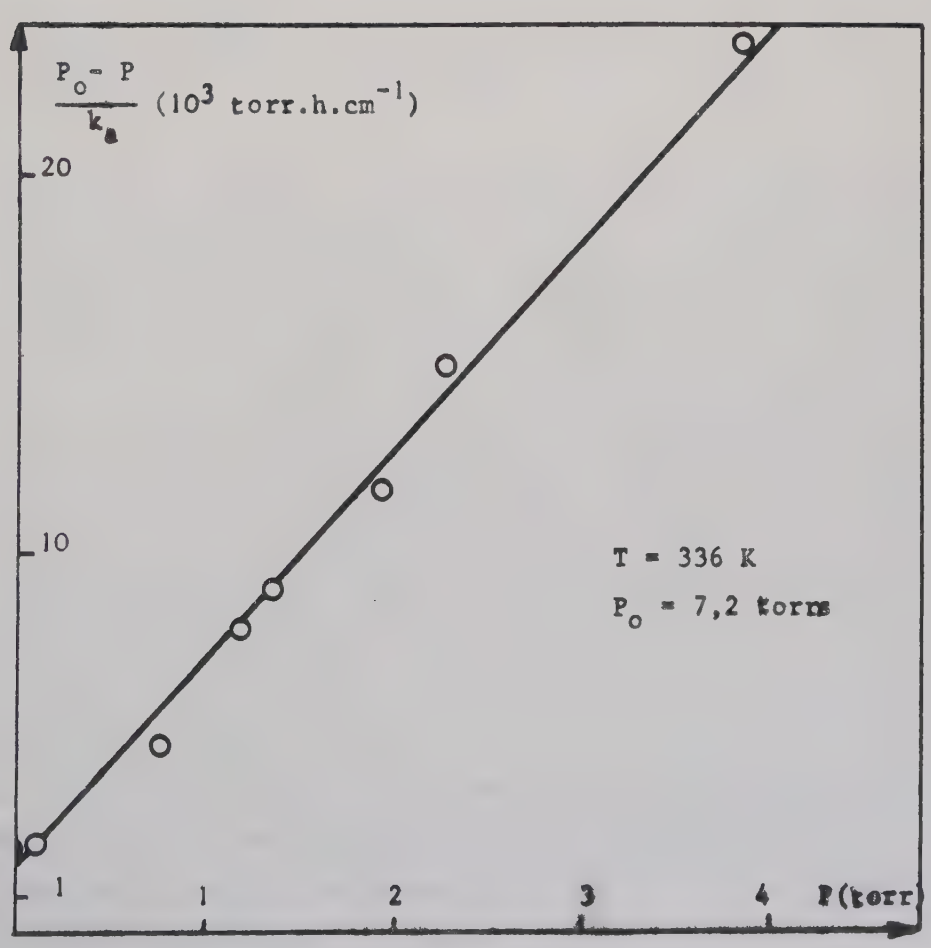


Figure V-10

Le calcul de k_a à partir de ces valeurs donne les points reportés sur la figure V-9. Le recouvrement de la courbe expérimentale et de la courbe calculée est satisfaisant.

Malgré son imprécision, la détermination de la grandeur P_o par la méthode d'extrapolation de la courbe v (P) semble la seule admissible. La connaissance de l'enthalpie de réaction permet alors de donner la courbe complète P_o (T) (figure V-2, courbe 2). Elle constitue une meilleure approximation de la courbe d'équilibre que celle obtenue par la méthode de programmation (figure V-2, courbe 1

Conclusion

En résumé, par une étude expérimentale, au moyen de méthodes variées, il nous a été possible de dresser un bilan assez complet de la réaction de déshydratation du sulfate de lithium à une molécule d'eau. L'influence de la pression de vapeur d'eau pure sur la réaction dont le régime cinétique de propagation interfaciale se maintenait constant dans toute la gamme de pression étudiée, nous a permis de montrer que le mécanisme limitant la cinétique de déshydratation était le changement de phase.

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU BORAX

VI-1. PREPARATION ET ETUDE DE LA LIMITE DE DESHYDRATATION DU BORAX MONOCRISTALLIN

L'heptaoxotétraborate de disodium à dix molécules d'eau, communément appelé borax a pour formule $Na_2B_4O_7$, 10 H_2O.

La littérature signale les degrés d'hydratation 5, 4, 3, 2, 1 et 0 (95 à 100).

Connaissant le rôle important joué par l'histoire d'un solide dans son comportement lors de sa décomposition (101), nous nous sommes efforcés d'étudier des échantillons définis de façon la plus précise possible : le produit utilisé a été préparé au laboratoire par mise en solution à 25°C d'un mélange stoechiométrique d'acide borique "MERCK pro analysi" et de soude "PROLABO R.P.". La solution est évaporée à l'air à 25°C jusqu'à précipitation lente de cristaux de borax, suivant la méthode préconisée par PASCAL (102).

Les cristaux utilisés pour l'ensemble de nos travaux ont une masse de 20 mg environ, assimilables à des cubes présentant une arête de 2 mm.

Pour de tels cristaux, nous avons tracé le diagramme d'existence des phases hydratées de l'heptaoxotétraborate de sodium, pour des pressions de vapeur d'eau pure comprises entre 0 et 40 torrs. La courbe obtenue (figure VI-1), à partir d'une série de thermogrammes isobares réalisés avec une vitesse de montée en température de 8°C h^{-1} montre que pour la gamme de pressions considérée, le produit de décomposition du borax est toujours le dihydrate entre 20 et 60°C.

Les résultats sont peu influencés par l'âge de l'échantillon. A des températures plus élevées, le dihydrate perd lentement son eau, et on obtient le composé anhydre entre 450 et 550°C, ce qui est conforme aux résultats obtenus par HACKSPILL et KIEFFER (99).

VI-2. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES

Les différents auteurs s'accordent sur le fait que le borax cristallise dans le système monoclinique. Le groupe spatial est C_{2h}^6 . MINDER (104) donne, pour les paramètres de maille des valeurs reprises par FONT Y TULLOT (105), ainsi que DONNAY et NOWACKI (106).

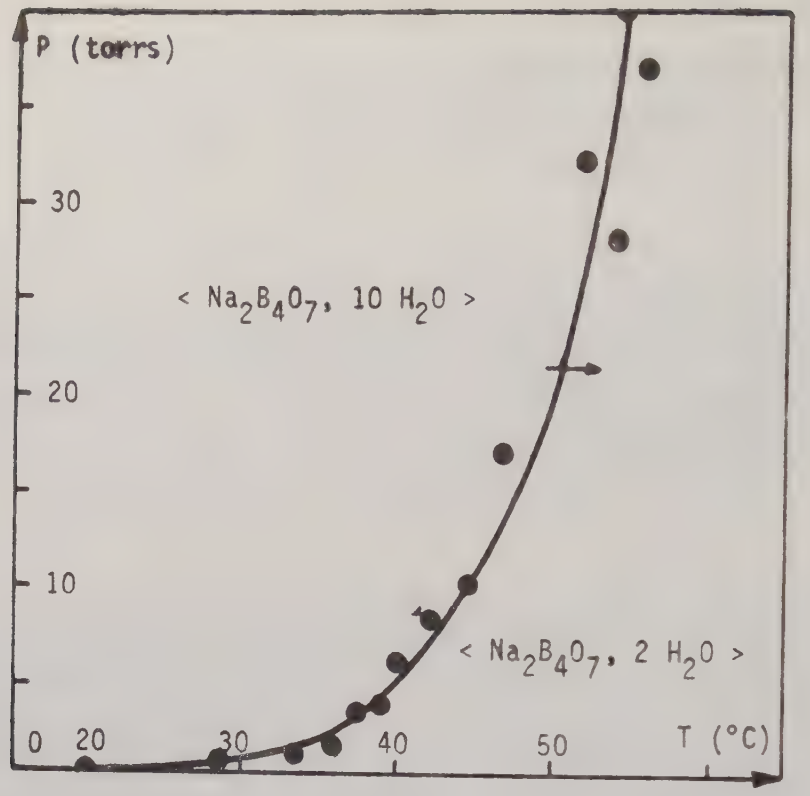


Figure VI-1

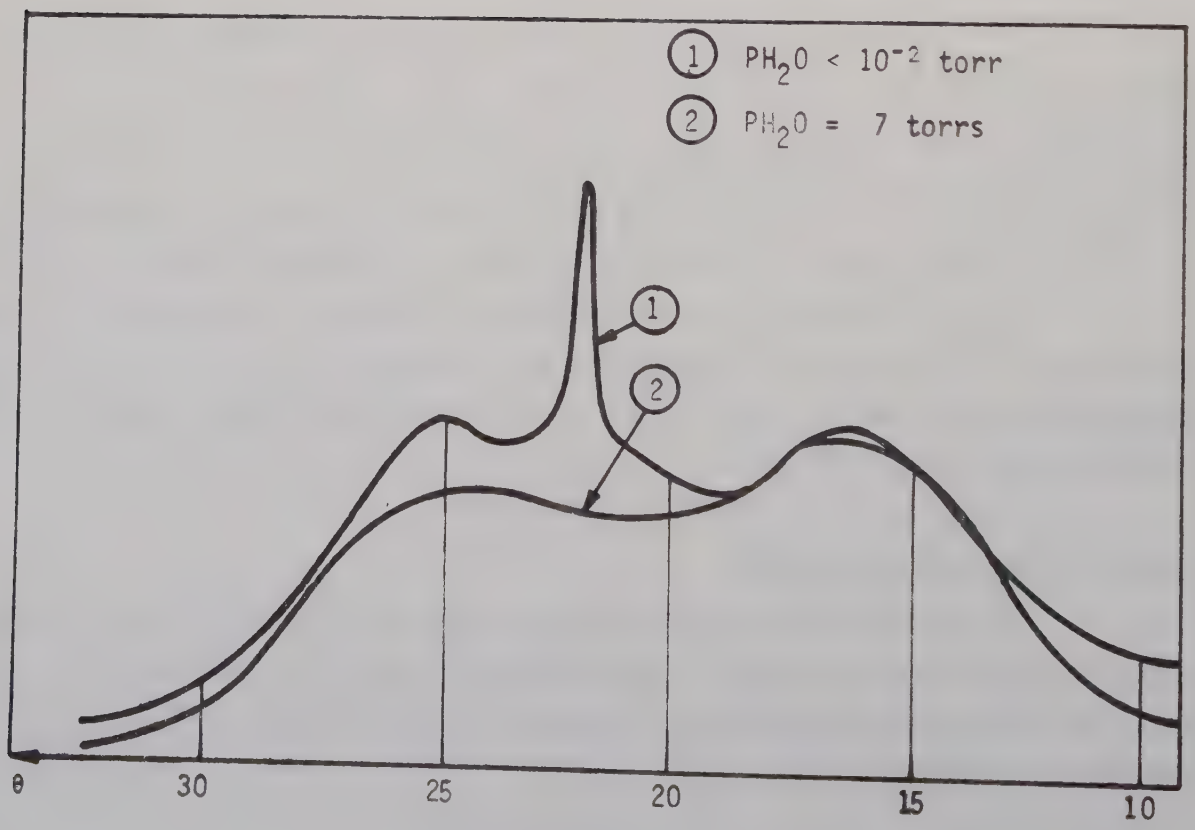


Figure VI-2

Plus précise semble être l'étude de MORIMOTO (107), qui donne les paramètres suivants :

$a = 11,858$ Å $\qquad c = 12,197$ Å

$b = 10,674$ Å $\qquad \beta = 106° 41'$

L'indexation de nos raies à partir de ces paramètres est présentée sur le tableau VI-1.

Les valeurs retenues pour les paramètres sont (108) :

$a = 11,889 \pm 0,004$ Å $\qquad c = 12,201 \pm 0,003$ Å

$b = 10,663 \pm 0,003$ Å $\qquad \beta = 106° 40' \pm 1'$

Le volume de maille est de 1 481,7 $Å^3$, la densité expérimentale à 20°C vaut 1,705 ± 0,015 (109). On calcule le nombre de groupements formulaires $Na_2B_4O_7$, 10 H_2O par maille : 3,99 soit sensiblement 4. La densité théorique calculée est alors de 1,709.

Par ailleurs, nous avons suivi le comportement d'un cristal monolithe de borax chauffé à 46°C sous des pressions de vapeur d'eau de 10^{-3} - 1,4 et 7 torrs par radiocristallographie : le produit obtenu présente dans chaque cas un diffractogramme caractéristique d'une phase amorphe, avec deux halos bien prononcés pour des angles de 16 et 22°θ . Seule une raie fine, présente sous de très faibles pressions de vapeur d'eau, à 21°θ, disparaît quand la pression augmente (figure VI-2).

L'obtention du composé dihydraté à partir du borax peut s'expliquer par l'observation du spectre d'absorption infra-rouge de chacun de ces produits, ainsi que du composé à cinq molécules d'eau : $Na_2B_4O_7$, 5 H_2O que l'on obtient directement à partir d'une solution concentrée et chaude (62°C) de borax, ou par voie sèche, en déshydratant sous une pression de vapeur d'eau supérieure à 60 torrs un cristal de borax.

Le spectre du borax, déjà connu par ailleurs (110 - 111), ne diffère de ceux des composés à cinq et deux molécules d'eau, et du composé anhydre, obtenu par calcination à 550°C sous une pression de vapeur d'eau de 2 torrs, que par l'allure des bandes dues à l'eau (figure VI-3). Notamment, la bande de fréquence ν_2, due à la vibration de déformation des molécules d'eau apparaît dédoublée (à 1 680 et 1 640 cm^{-1}), pour le décahydrate. Cette bande subsiste pour le pentahydrate mais disparaît complètement pour le dihydrate, et évidemment pour le produit anhydre.

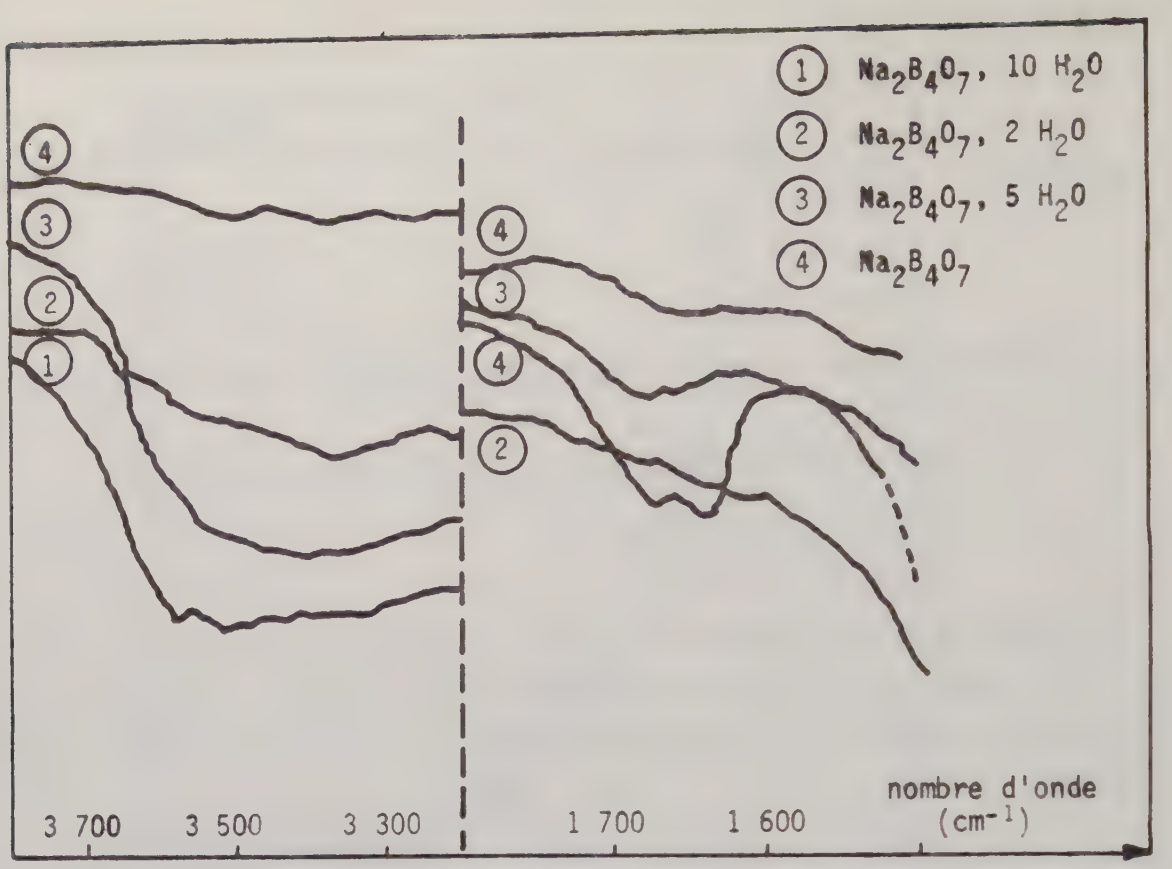


Figure VI-3

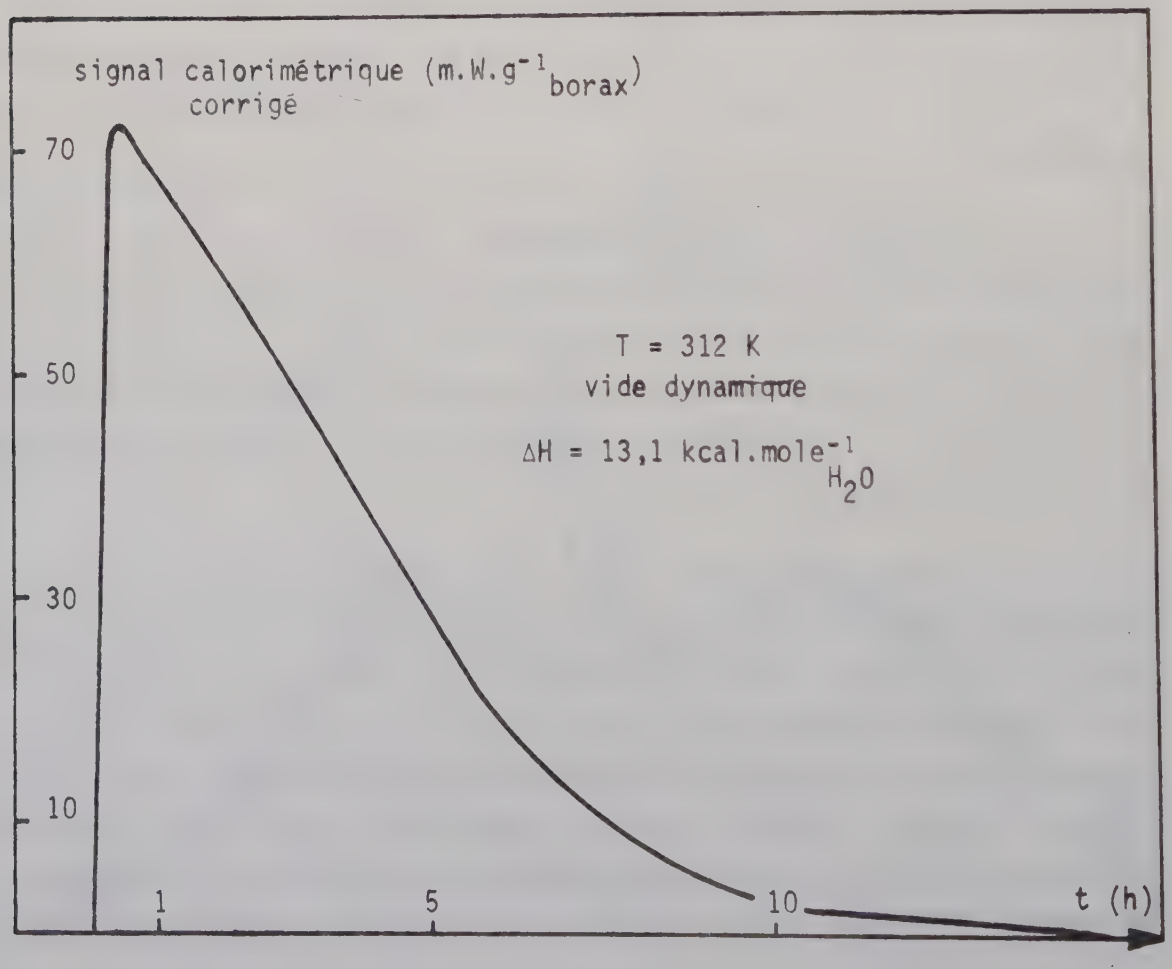


Figure VI-4

h k l	$d_{calculé}$ (Å)	$d_{observé}$ (Å)	I/I_o
1 1 $\bar{0}$	7,784	7,826	2
1 1 $\bar{1}$	7,159	7,190	3
1 1 1	5,962	5,964	6
0 0 2	5,844	5,855	6
2 0 0	5,695	5,713	30
0 2 $\bar{0}$	5,331	5,329	3
1 1 $\bar{2}$	5,187	5,199	5
0 2 1	4,851	4,864	54
0 2 2	3,939	3,937	21
2 0 $\bar{2}$	3,595	3,590	8
3 1 $\bar{2}$	3,501	3,504	3
1 3 1	3,336	3,336	3
3 1 1	3,187	3,188	5
1 3 $\bar{1}$	3,186		
3 1 $\bar{3}$	3,082	3,075	4
2 2 $\bar{3}$	3,071		
2 2 2	2,981	2,982	28
0 0 4	2,922	2,922	4
4 0 0	2,847	2,846	79
0 4 $\bar{0}$	2,666	2,664	8
3 3 $\bar{2}$	2,565	2,566	100
1 3 $\bar{3}$	2,457	2,458	8
4 2 $\bar{1}$	2,337	2,335	12
5 1 $\bar{2}$	2,308	2,307	4
3 3 $\bar{2}$	2,216	2,217	10
2 2 $\bar{5}$	2,204	2,206	17
2 2 $\bar{4}$	2,144	2,145	12
1 5 $\bar{1}$	2,082	2,082	20
5 1 $\bar{4}$	2,074	2,076	22
0 0 6	1,9480		
4 4 $\bar{0}$	1,9460	1,9455	9
3 1 $\bar{6}$	1,9459		
4 2 3	1,9030	1,9040	20
6 0 0	1,8982	1,8967	15
1 3 5	1,8525	1,8531	20
0 6 0	1,7771	1,7761	6
3 1 $\bar{5}$	1,7519	1,7521	15
1 1 $\bar{7}$	1,7025	1,7019	25
2 2 $\bar{7}$	1,6567	1,6571	2
2 4 $\bar{6}$	1,6151	1,6147	5
6 4 $\bar{1}$	1,5817	1,5820	5
0 6 $\bar{4}$	1,5184	1,5188	6

TABLEAU VI-1

Ce résultat montre que les deux molécules d'eau du dihydrate sont sous forme hydroxylique, et ne constituent pas des entités moléculaires H_2O, contrairement aux huit autres molécules du décahydrate. Ceci, en accord avec la structure déterminée à partir des rayons X, conduit à écrire la réaction de déshydratation sous la forme :

$$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8\,H_2O \rightleftarrows Na_2B_4O_5(OH)_4 + 8\,(H_2O)$$

Notons enfin que le spectre infra-rouge obtenu ne dépend pas de la pression de vapeur d'eau sous laquelle la réaction a été effectuée.

VI-3. EFFETS THERMIQUES DE LA DESHYDRATATION

L'étude isotherme des effets thermiques de la réaction a été effectuée par microcalorimétrie avec 0,5 gramme de monocristaux de borax déshydratés à la température de 41°C sous très faible pression de vapeur d'eau.

Tout comme dans le cas du sulfate de lithium à une molécule d'eau, la courbe représentant la puissance dissipée en fonction du temps est régulière (figure VI-4).

On peut donc s'attendre à un bon synchronisme des différents processus de la déshydratation.

VI-4. ETUDE DE LA TEXTURE

Pour l'étude B.E.T., nous avons préparé, sous une pression de vapeur d'eau pure de 3,0 torr, à 46°C, un gramme environ de produit dihydraté à partir de borax. Après avoir subi un dégazage à 25°C sous un vide dynamique de 10^{-5} torr pendant une centaine d'heures, le composé dihydraté est mis à la température de l'azote liquide (- 180°C).

L'isotherme d'adsorption obtenue est régulière (figure VI-5). La transformée B.E.T. (figure VI-6) permet d'évaluer la surface spécifique σ :

$$\sigma = 5{,}8\ m^2\ g^{-1}\ Na_2B_4O_7,\ 2\ H_2O$$

Afin de connaître la courbe de répartition des pores du dihydrate, nous avons procédé à une étude porosimétrique.

Les courbes de distribution des rayons de pores obtenues pour différentes pressions de préparation du dihydrate sont présentées sur la figure VI-7.

Le tableau VI-2 rassemble, pour ces pressions, le volume des pores et la surface spécifique du produit.

P (torr)	0,09	0,28	0,77	1,56	3,01
V ($cm^3.g^{-1}$)	0,33	0,33	0,35	0,36	0,35
S ($m^2.g^{-1}$)	20,2	18,8	13,0	10,9	6,6

TABLEAU VI-2

Nous remarquons immédiatement la concordance acceptable à 10 % près des mesures effectuées au porosimètre, et par la méthode B.E.T., de la surface spécifique du dihydrate préparé à 46°C sous une pression de vapeur d'eau de 3,0 torrs : nous pouvons donc espérer une bonne fiabilité de l'ensemble des résultats de porosimétrie.

Si le volume des pores ne varie pratiquement pas avec la pression, la surface spécifique, elle, diminue fortement quand la pression de vapeur d'eau augmente. Cette diminution est liée au fait que la proportion de pores de grandes dimensions s'accroît fortement quand la pression augmente. Par conséquent, la probabilité d'obtenir un régime diffusionnel du gaz à travers les pores au cours de la décomposition devrait être la plus grande quand la pression de vapeur d'eau est la plus faible (0,09 torr).

Le borax initial monolithe ne présente quant à lui aucune porosité.

VI-5. ETUDE ISOBARE ET ISOTHERME

A la température de 46°C, nous avons déshydraté dans des conditions isobares un cristal de borax monolithe sous des pressions de vapeur d'eau comprises entre 10^{-5} et 8 torrs.

Sur la figure VI-8, sont présentées quelques unes des courbes cinétiques obtenues.

Nous constatons qualitativement que la vitesse de la réaction :

$$< Na_2B_4O_5(OH)_4 , 8\ H_2O > \rightarrow < Na_2B_4O_5(OH)_4 > + 8\ (H_2O) ,$$

est d'abord croissante, puis diminue jusqu'à s'annuler pour une valeur P_o que l'on peut situer à 11 torrs.

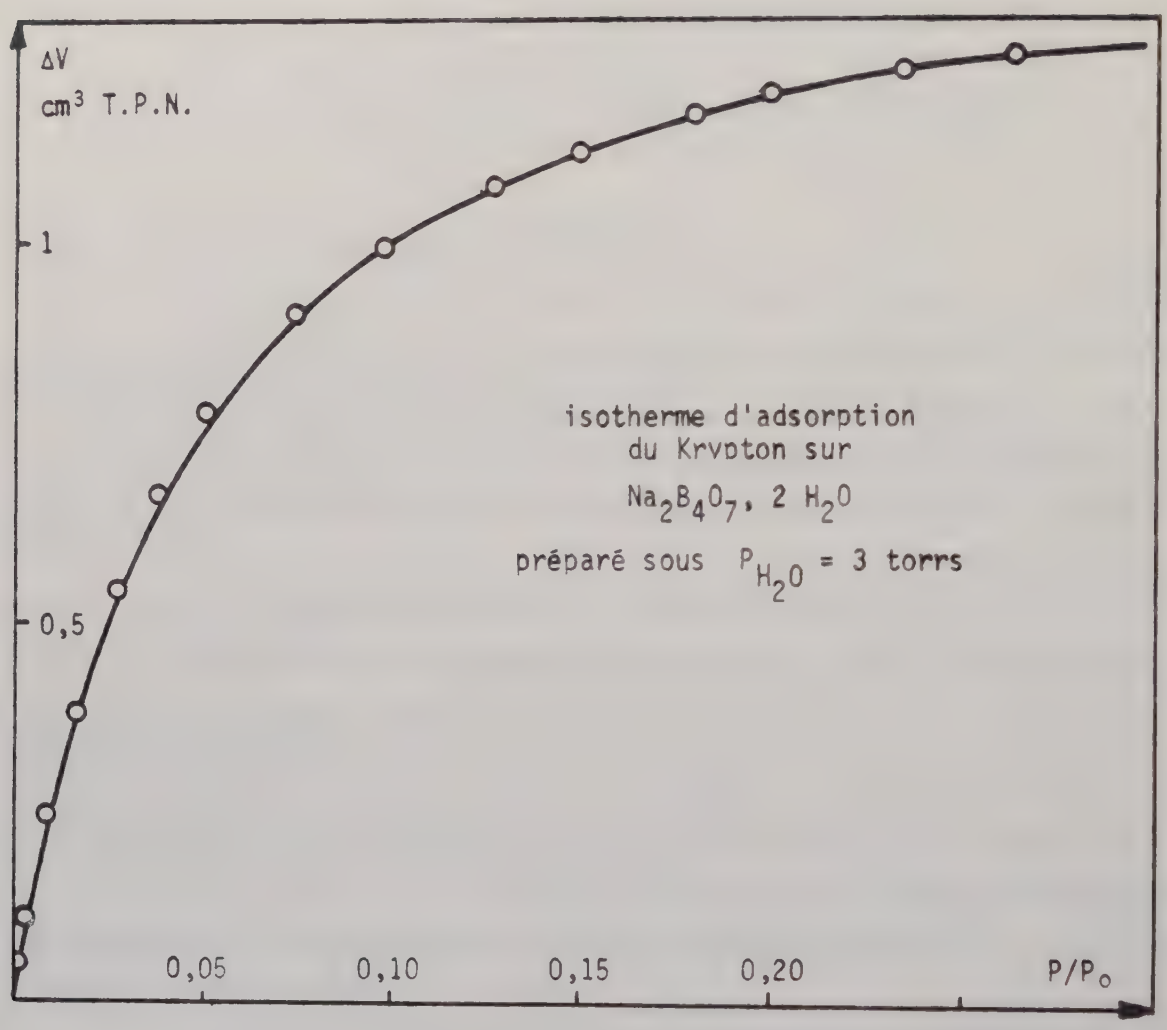

ΔV
cm³ T.P.N.
1
0,5
isotherme d'adsorption
du Krypton sur
$Na_2B_4O_7$, 2 H_2O
préparé sous P_{H_2O} = 3 torrs
0,05
0,10
0,15
0,20
P/P₀

Figure VI-5

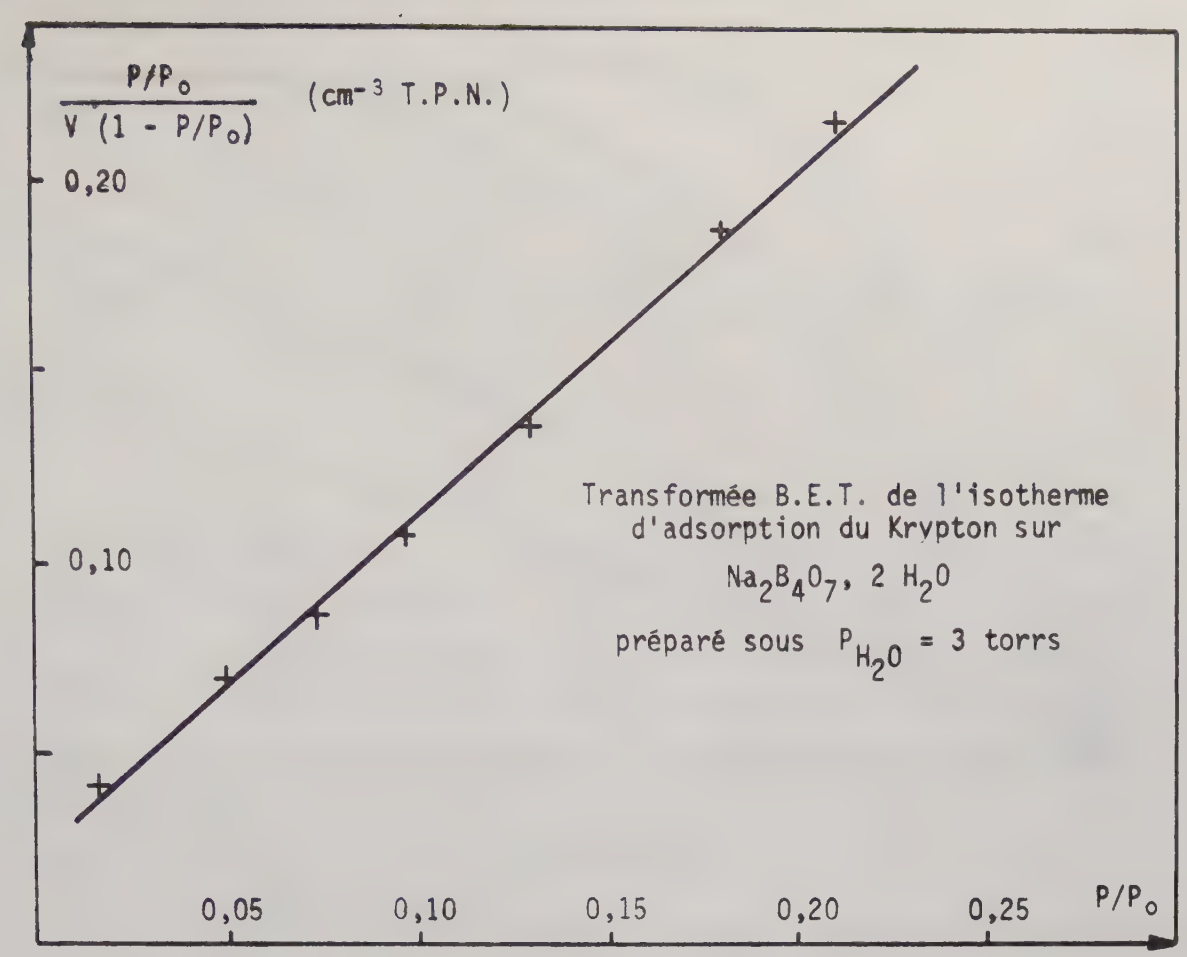


Figure VI-6

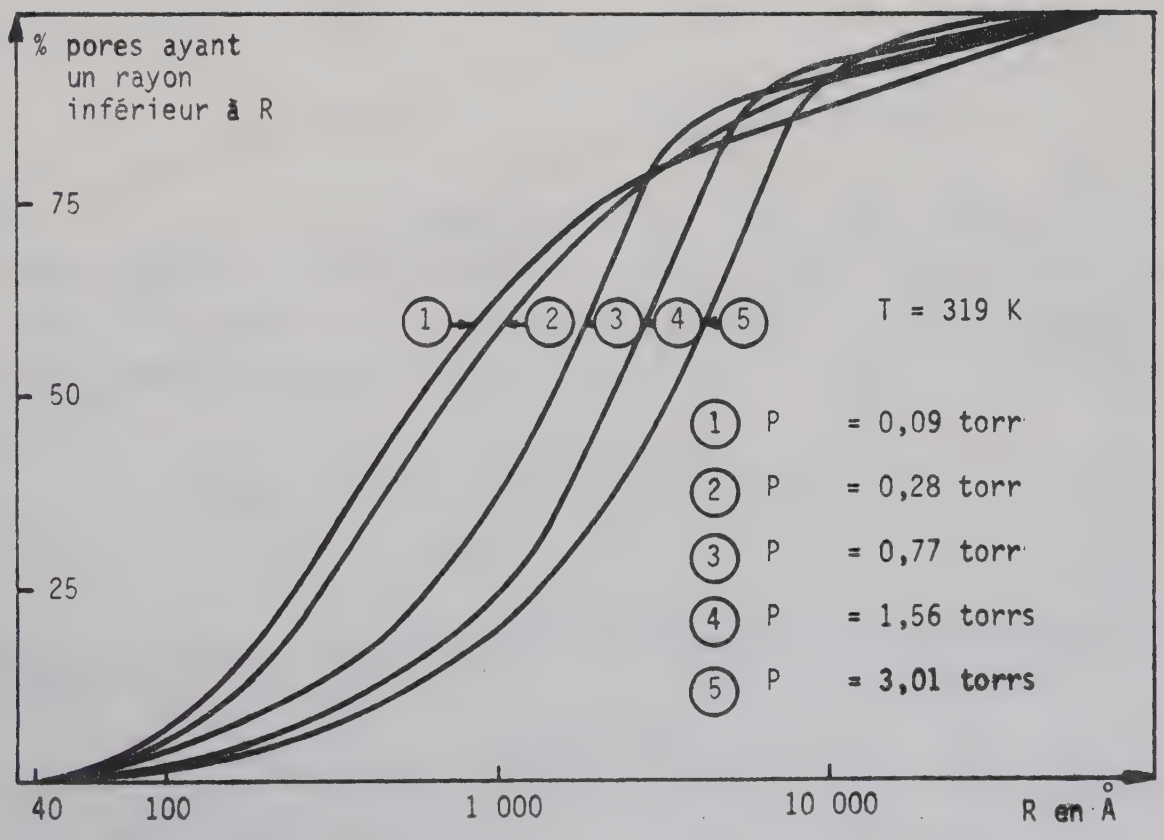


Figure VI-7

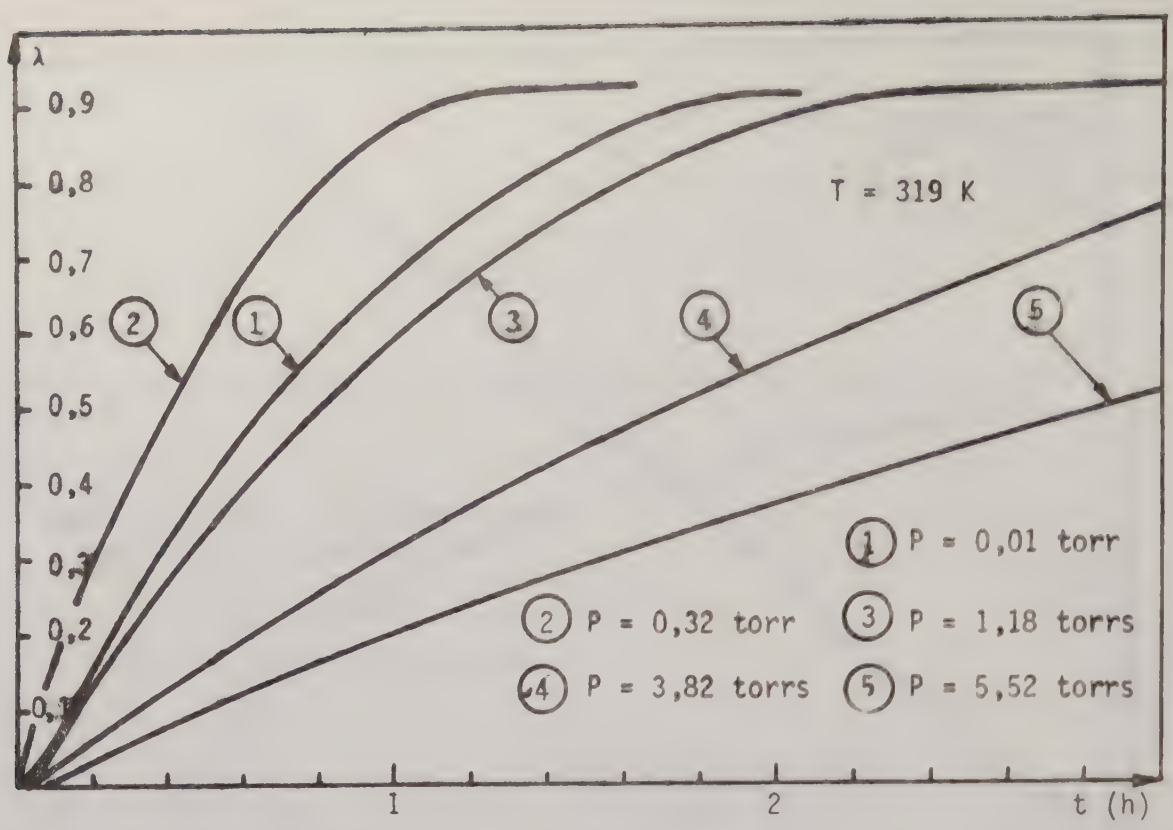


Figure VI-8

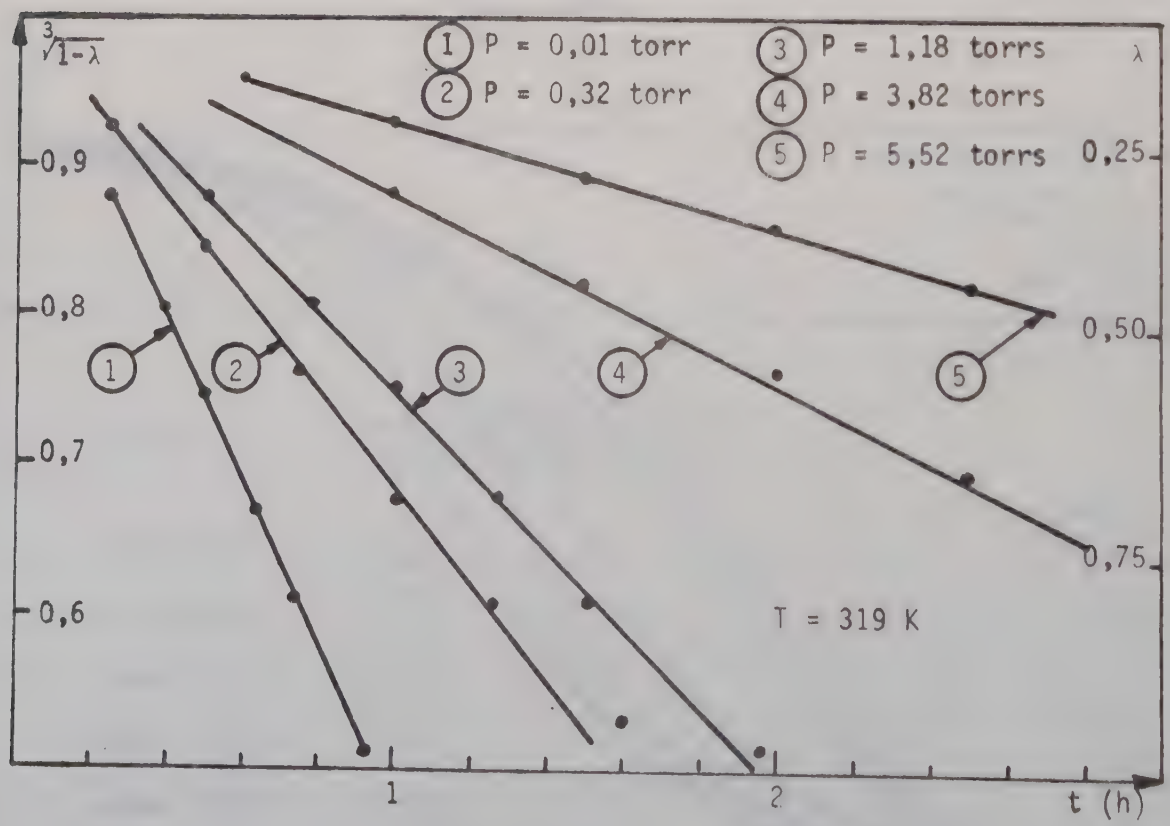


Figure VI-9

VI-6. INTERPRETATION

Une telle allure de courbe vitesse-pression nous fait penser à un chemin catalytique envisagé dans la première partie. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons tout d'abord étudier le régime cinétique de la réaction.

La courbe cinétique λ (t), comme le montre la transformée linéaire sur la figure VI-9, peut se mettre sous la forme :

$$\lambda = 1 - (1 - 2 \frac{k_a}{D} t)^3 \qquad \text{avec} \qquad 0,25 < \lambda < 0,90$$

k_a désigne la constante d'avancement moyen de l'interface, et D la dimension moyenne du cristal choisi.

Nous sommes en présence d'un régime d'avancement interfacial confirmé d'ailleurs de la façon suivante : une observation microscopique d'un cristal de borax partiellement décomposé montre qu'il existe un interface réactionnel séparant une zone translucide centrale correspondant au borax initial d'une zone opaque de couleur blanche de dihydrate ; cet interface est plan, et parallèle à la face originelle du cristal.

D'autre part, le fait que la surface spécifique varie avec la pression de vapeur d'eau de façon monotone nous permet de rejeter le régime diffusionnel qui devrait conduire à une courbe v (P) monotone. La loi de diffusion (paragraphe II-1-1.) est d'ailleurs mal respectée.

Le produit reste sensiblement dans le même état de cristallisation d'après l'étude radiocristallographique, et la simultanéité du départ de gaz et de la modification structurale semble satisfaisante d'après l'étude microcalorimétrique.

Nous pouvons donc appliquer nos modèles réactionnels. La forme de la courbe k_a (P) obtenue (figure VI-10) laisse présager un chemin catalytique. Si les éléments gazeux sont associés, un régime pur couplé des réactions (2) et (4), définies au paragraphe III-1, conduit à l'expression de vitesse suivante :

$$v = \frac{(k'_2 K_5 K_6 + k'_4 P)(P_o - P)}{K_5 K_6 + K_5 K_6 K_{1_1}^{\frac{1}{n}} K^{\frac{n-1}{n}} K_{3_\beta}^{\frac{1}{n}} + P^2}$$

Dans le cas où les éléments gazeux ne sont pas associés, le même régime conduirait à l'expression :

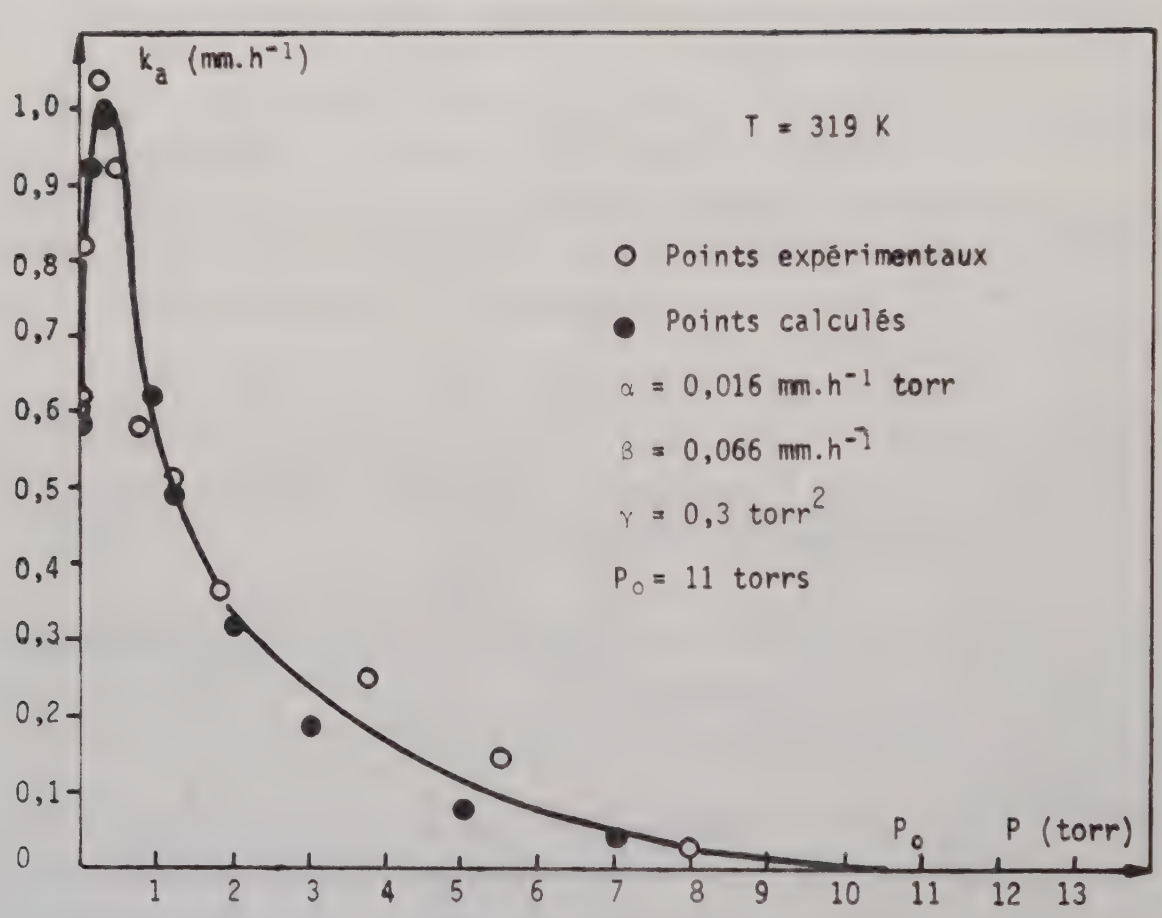

k_a (mm.h^{-1})
T = 319 K
Points expérimentaux
Points calculés
α = 0,016 mm.h^{-1} torr
β = 0,066 mm.h^{-1}
γ = 0,3 torr^2
P_o = 11 torrs
P_o
P (torr)
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

Figure VI-10

$$v = \frac{(k'_2 K_5 K_6 + k'_4 P)(P_o - P)}{K_5 K_6 + K_1 K_5 K_6 K_{3_\alpha} + P^2}$$

Dans les deux cas, nous sommes conduit à une expression du type :

$$v = \frac{(\alpha + \beta P)(P_o - P)}{\gamma + P^2}$$

Nous avons déterminé chacune des constantes α, β, γ, P_o, à partir de la courbe expérimentale.

Il n'est pas possible ici, vu le nombre des paramètres à déterminer, d'évaluer avec précision la grandeur P_o par extrapolation, comme dans le cas du sulfate de lithium à une molécule d'eau, à partir de la loi de pression, et donc de déduire l'emplacement exact de la courbe de déshydratation commençante.

Néanmoins, nous avons pu déterminer l'ordre de grandeur des constantes, à partir de la courbe k_a (P) expérimentale :

P_o = 11 torrs α = $1,6.10^{-2}$ torr.mm.h^{-1}

γ = 0,3 $torr^2$ β = $6,6.10^{-2}$ mm.h^{-1}

La figure VI-10 montre que la concordance est acceptable entre la courbe expérimentale k_a (P), et la courbe calculée à l'aide des valeurs précédentes.

Conclusion

Nous avons mis en évidence que la loi de propagation interfaciale était vérifiée dans le cas du borax monolithe se déshydratant pour former à 46°C le composé $Na_2B_4O_5(OH)_4$, qui se présente aux rayons X à l'état amorphe dans toute la zone des pressions étudiées. Les variations avec la pression de la constante d'avancement interfacial se traduisent par une courbe k_a (P) possédant un extremum. Une telle courbe peut être expliquée en admettant que le régime limitant la réaction à l'interface est un régime dans lequel la désorption du gaz se fait selon deux réactions concurrentes.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU CHLORURE DE BARYUM A DEUX MOLECULES D'EAU

VII-1. DOMAINE D'EXISTENCE DES PHASES HYDRATEES OU NON DU CHLORURE DE BARYUM

Les composés dihydraté, monohydraté et anhydre sont bien connus (112 à 117). Plus récemment, certains auteurs ont signalé l'existence d'un composé hémihydraté (118-119).

VII-1-1. Etude A.T.G. avec programmation de température

Cette étude, comme l'ensemble des expériences, a été menée à partir de chlorure de baryum à deux molécules d'eau "MERCK pro analysi", de granulométrie comprise entre 150 et 200 µ.

Pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à 1,25 torrs, la déshydratation du dihydrate, au-dessus de 40°C, conduit toujours au composé à une molécule d'eau (figure VII-1).

Pour des pressions comprises entre 0,54 et 1,25 torrs, apparaissent des pseudo-paliers dont la hauteur est une fonction de la pression de vapeur d'eau maintenue constante au-dessus du solide.

On peut supposer que ces pseudo-paliers correspondent à des composés métastables, puique nos expériences ne sont pas conduites de façon isotherme. Il est clair que si l'équilibre thermodynamique, dans la mesure où il existe, est long à s'établir, la compositon chimique de tels composés n'aura aucune signification thermodynamique.

Aussi avons-nous abordé directement l'étude isotherme et isobare de la réaction, à une température telle que l'on puisse obtenir éventuellement des composés non stoechiométriques.

VII-1-2. Etude A.T.G. isotherme et isobare

Nous avons reporté, sur la figure VII-2, les variations en fonction du temps du nombre de molécules d'eau perdues par une molécule de chlorure de baryum, à la température de 41°C, et ceci pour différentes pressions de vapeur d'eau pure.

Nous constatons que pour des pressions comprises entre 0,001 et 1,05 torr la composition chimique du produit final varie continuement avec la pression de vapeur d'eau.

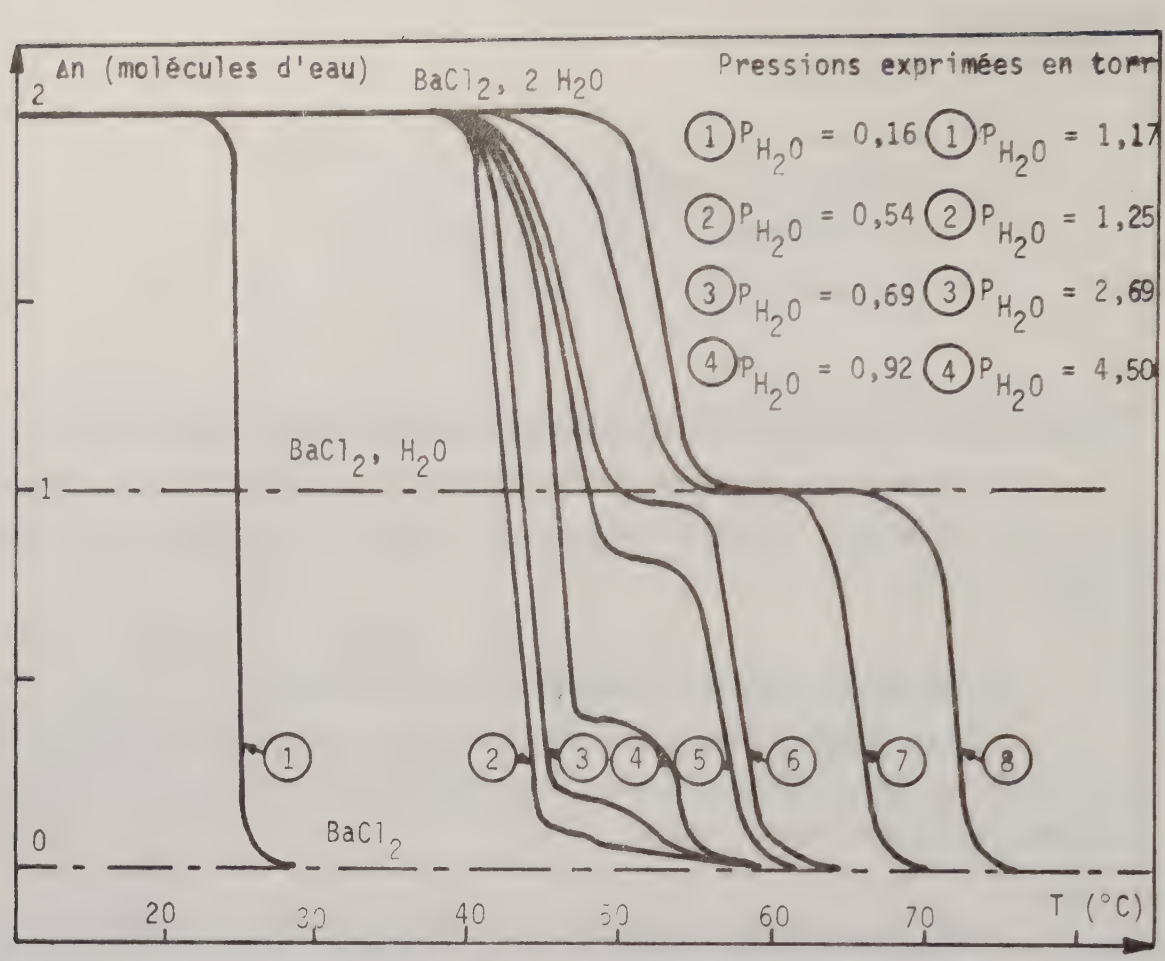


Figure VII-1

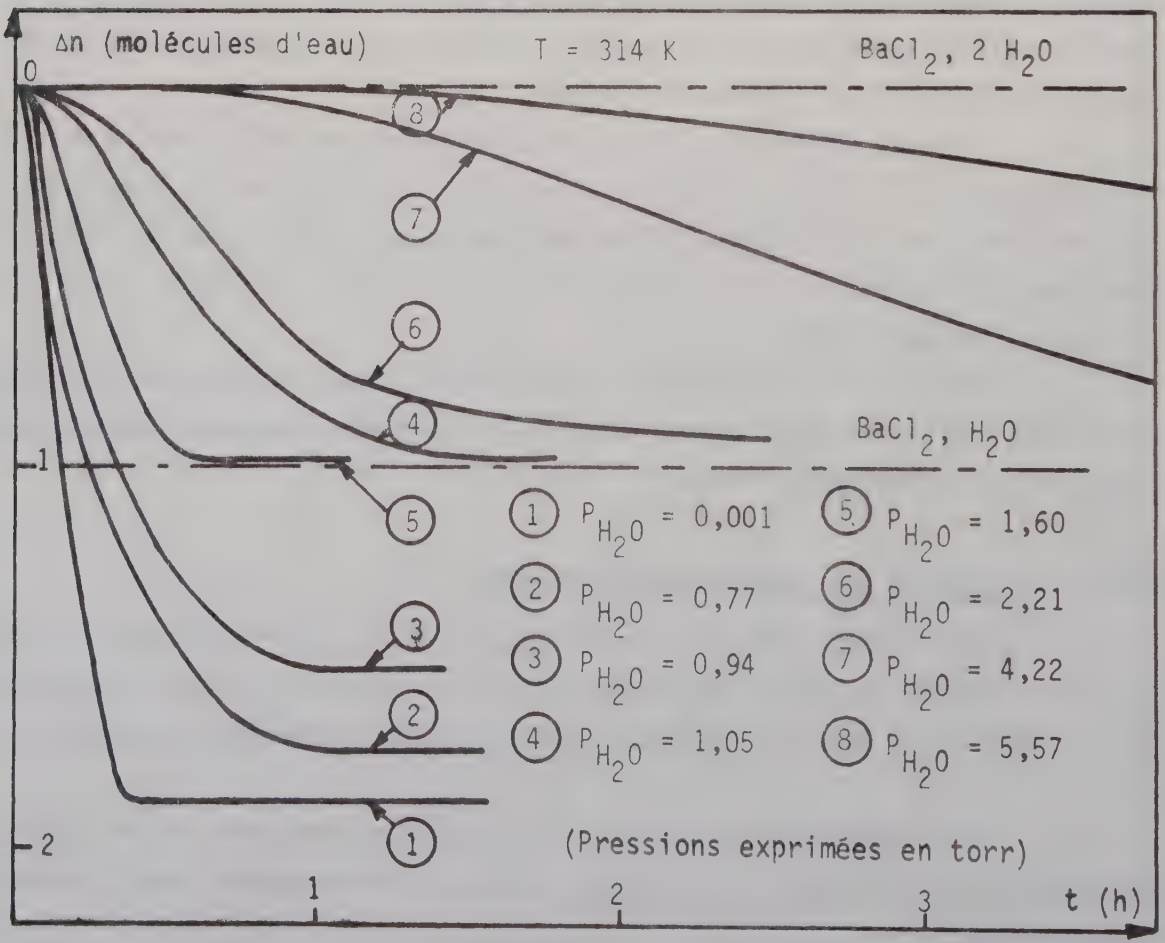


Figure VII-2

Nous avons par ailleurs remarqué que si le produit obtenu à 41°C, sous une pression de vapeur d'eau comprise entre 0,7 et 1 torr, subit un abaissement de température de 15°C, sa composition chimique ne varie pas. Si l'on porte alors très rapidement le produit dans l'atmosphère normale du laboratoire, où il règne une pression partielle de vapeur d'eau de 5 torrs environ, on constate une réhydratation très rapide conduisant au composé monohydraté en quelques minutes, puis au chlorure de baryum dihydraté, de façon beaucoup plus lente.

Il semble donc que nous sommes en présence d'un système divariant, dont la littérature donne quelques exemples (46, 88). Le phénomène présente une hystérèse très marquée.

Pour les pressions supérieures à 1 torr, le produit de décomposition contient toujours sensiblement une molécule d'eau par molécule de chlorure de baryum : la déshydratation devient alors de variance égale à un.

La figure VII-3, représentant les domaines d'existence des phases hydratées ou non du chlorure de baryum tient compte de ces résultats.

Ce diagramme (P, T) peut être précisé :

- par l'étude des isostères obtenues en déshydratation et en réhydratation,
- par l'étude de la limite du domaine de divariance aux fortes températures.

Nous allons maintenant aborder l'étude de quelques aspects particuliers des réactions mises en jeu, nécessaires à la compréhension de la courbe vitesse-pression de vapeur d'eau.

VII-2. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES

Le chlorure de baryum à deux molécules d'eau cristallise dans le système monoclinique. Il appartient au groupe spatial $P2_1/n$ (113, 117). Les paramètres de maille sont (117) :

$a = 6,752$ Å $\qquad c = 7,15$ Å

$b = 10,882$ Å $\qquad \beta = 90° 57$

La densité de 3,09 (120) conduit à admettre quatre groupements formulaires par maille.

Nous avons obtenu, sur le diffractogramme de $BaCl_2$, $2\ H_2O$ utilisé au laboratoire, des raies dont la distance réticulaire et l'indexation correspondent bien à celles données par la littérature (121).

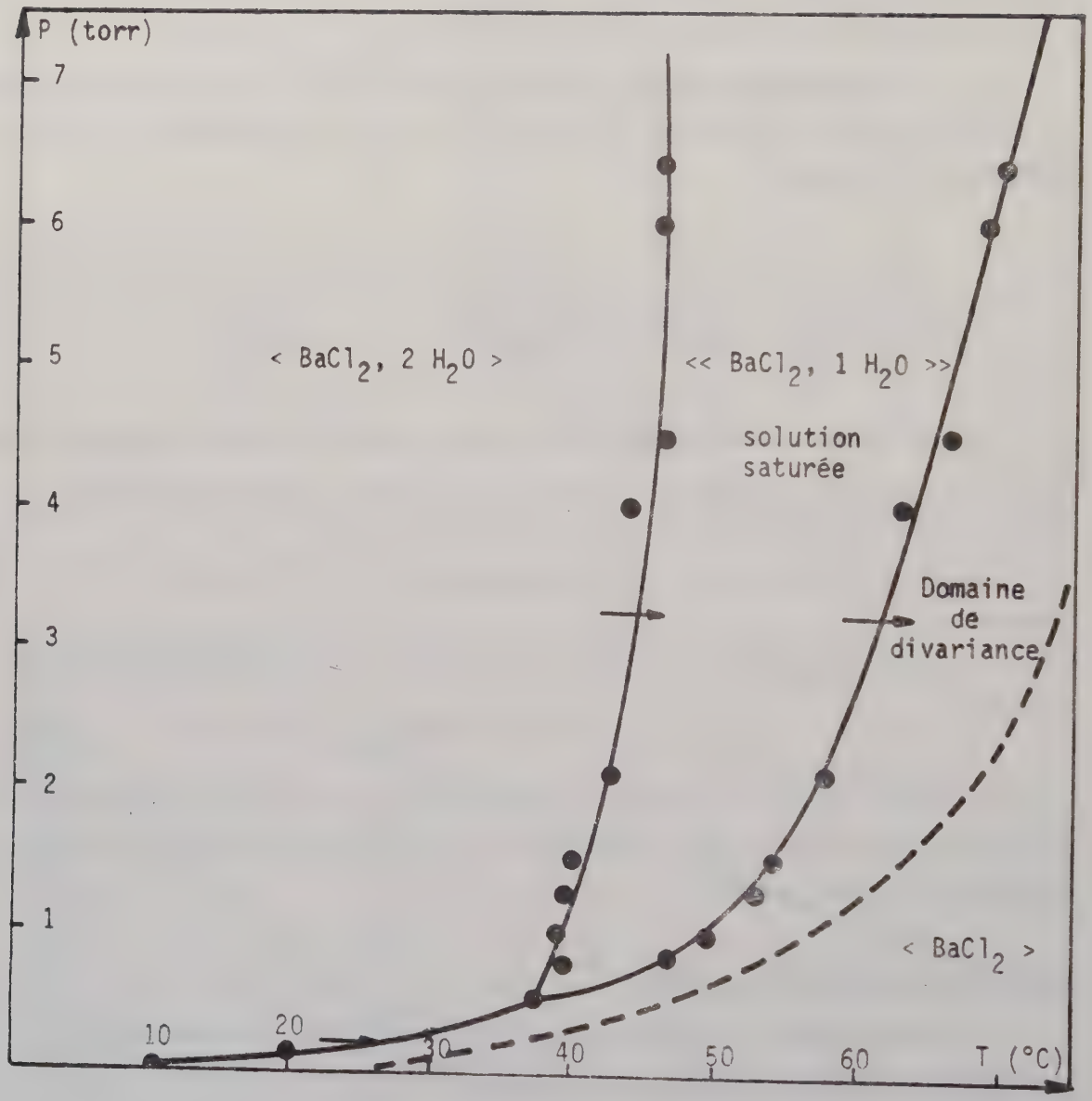

P (torr)
7
6
5
4
3
2
1
< $BaCl_2$, 2 H_2O >
<< $BaCl_2$, 1 H_2O >>
solution saturée
Domaine de divariance
< $BaCl_2$ >
10
20
30
40
50
60
T (°C)

Figure VII-3

Si le composé à deux molécules d'eau est bien connu sur le plan radiocristallographique, les données concernant le monohydrate semblent plus sujettes à caution.

Par déshydratation du chlorure de baryum à deux molécules d'eau à la température de 41°C, nous avons préparé le composé à une molécule d'eau en opérant sous des pressions de vapeur d'eau pure de 1,46 - 2,87 et 4,57 torrs. Le produit de la déshydratation dans chaque expérience présentait le même diffractogramme que celui préparé sous une pression de 0,70 torr. Le tableau VII-1 indique pour chacune des raies de ce diffractogramme la valeur de la distance réticulaire et de l'intensité. On ne peut indexer ces raies avec les paramètres présentés par WAINSTEIN et PINSKER (114), mais elles sont en assez bon accord avec les raies données par la fiche A.S.T.M. (122).

Le composé anhydre, préparé par déshydratation à 41°C sous une pression de vapeur d'eau de 10^{-5} torr du chlorure de baryum à deux molécules d'eau devrait appartenir, d'après DOLL et KLEMM (123), à une maille orthorhombique ayant pour paramètres (115) :

$a = 4,733$ Å $\qquad b = 7,870$ Å $\qquad c = 9,417$ Å

groupe spatial : P nam

Le produit que nous obtenons (à 41°C , $P_{H_2O} = 10^{-5}$ torr) semble assez différent . Le tableau VII-2 présente les distances réticulaires et les intensités observées pour le composé obtenu à 130°C, pour des pressions de vapeur d'eau de 10^{-5} torr. Les valeurs des distances réticulaires correspondant aux raies observées à 41°C sont marquées d'un astérisque (tableau VII-2).

Les spectres d'absorption infra-rouge des variétés du chlorure de baryum à deux et zéro molécules d'eau semblent bien connus (124, 125).

Des études réalisées, il ressort que les deux molécules d'eau du composé $BaCl_2$, $2\ H_2O$ ne possèdent pas le même type de liaisons aux ions voisins (125)

Le composé à une molécule d'eau n'a semble-t-il fait l'objet d'aucune investigation par la technique d'absorption infra-rouge. La figure VII-4 nous montre les zones correspondant aux vibrations des molécules d'eau des composés $BaCl_2$, $2\ H_2O$ et $BaCl_2$, H_2O. Nous pouvons ainsi constater qualitativement que l'eau contenue dans le composé monohydraté est beaucoup plus libre que dans le dihydrate, car la bande large de l'eau dans la région 3 800 - 3 100 cm^{-1} est décalée vers les grands nombres d'onde pour $BaCl_2$, H_2O : ainsi ν_3 a respectivement comme valeur 3 530 et 3 480 cm^{-1} pour le monohydrate et le dihydrate.

d_{hkl}	I/I_o	d_{hkl}	I/I_o
5,53	60	2,49	40
4,17	40	2,40	90
3,99	20	2,35	80
3,79	30	2,25	100
3,48	5	2,074	25
3,05	70	1,979	20
2,86	20	1,767	10
2,75	15	1,705	25

TABLEAU VII-1

d_{hkl}	I/I_o à 41°C	d_{hkl}	I/I_o à 41°C
4,371*	60	2,239*	50
4,168		2,144*	4
3,751*	7	2,065	
3,118		1,8517*	15
2,947		1,6966*	20
2,627*	100	1,6709	
2,531		1,6542	
2,404		1,5091*	30
2,34			

TABLEAU VII-2

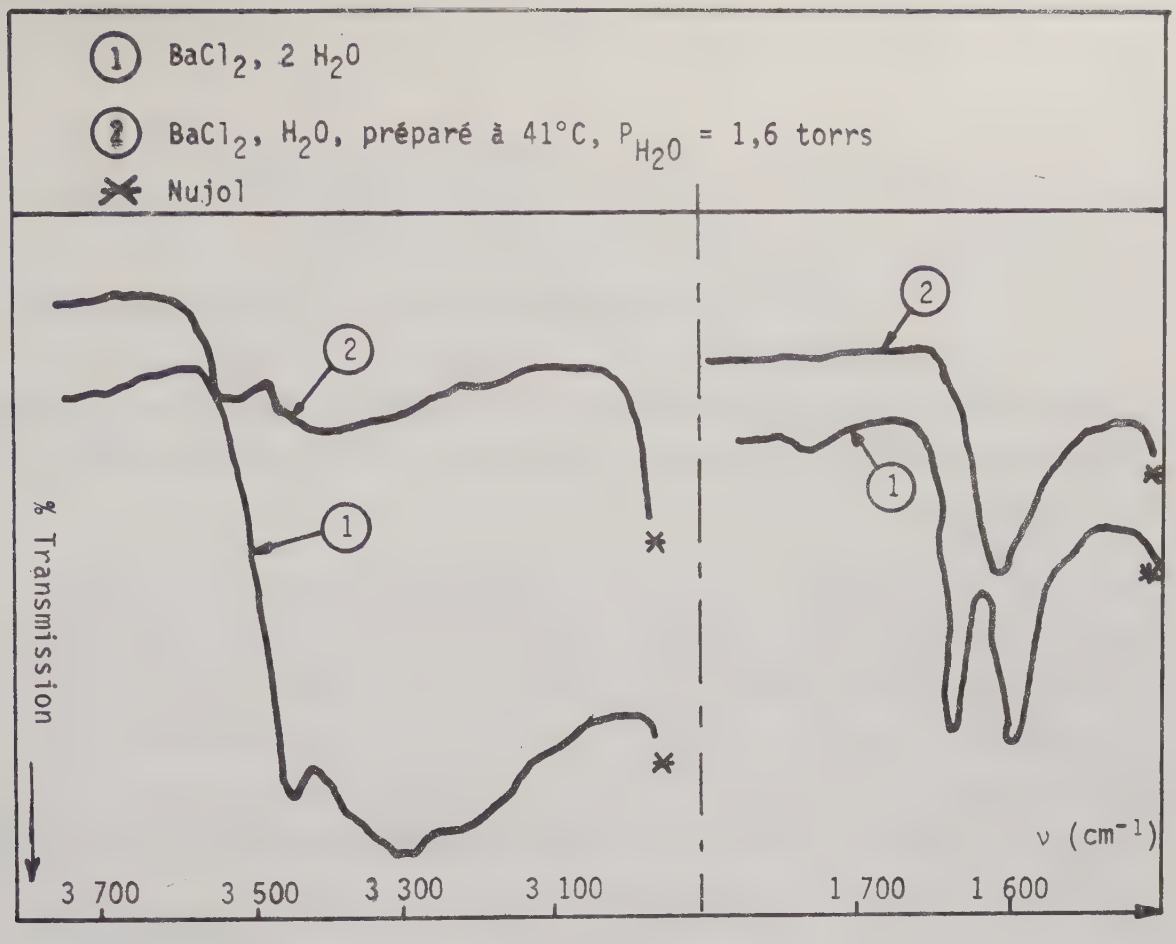


Figure VII-4

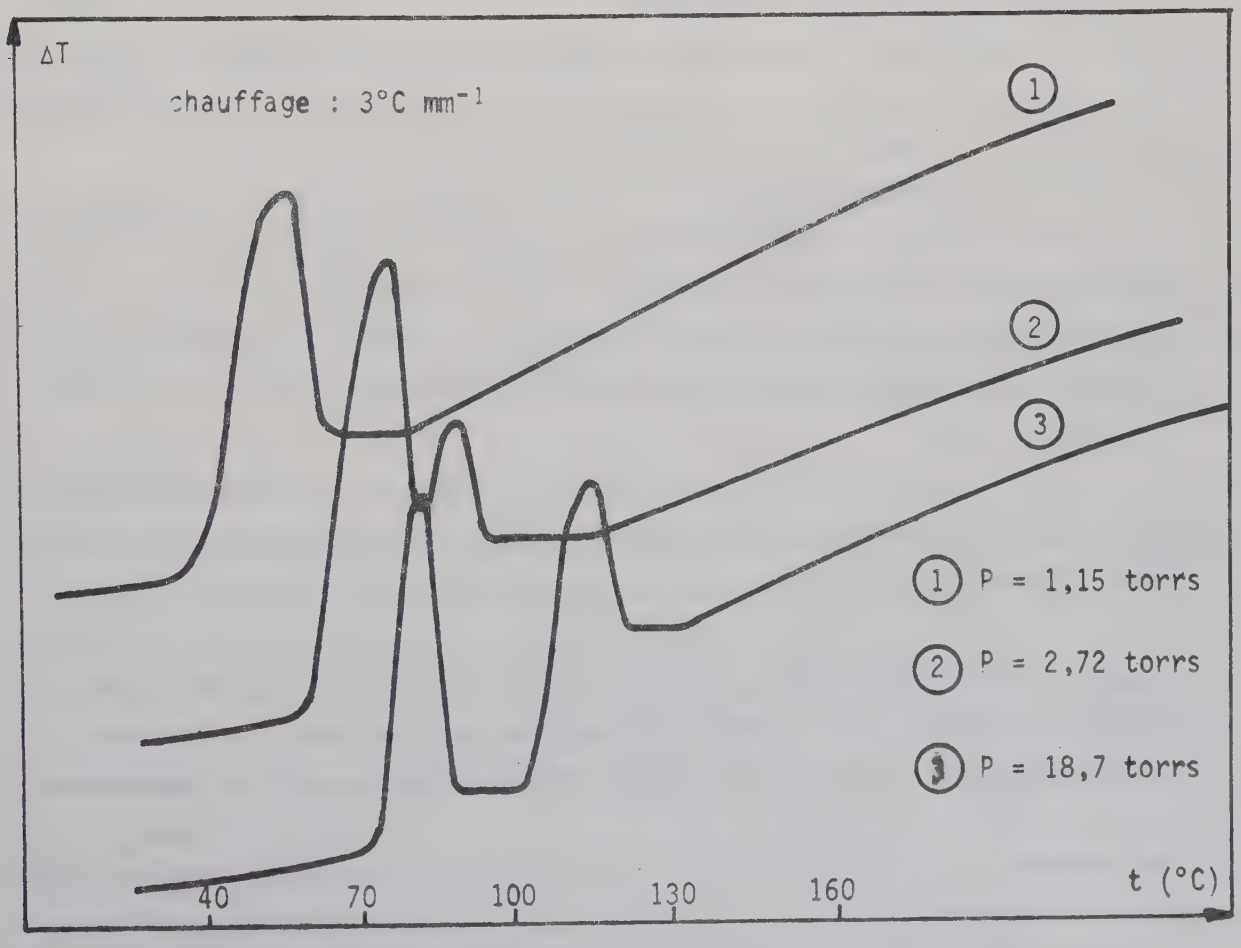


Figure VII-5

D'autre part, le spectre du monohydrate présente à 1 620 cm^{-1} un pic qui dénote la présence d'une eau de cristallisation.

Enfin, nous obtenons pour un composé $BaCl_2$, x H_2O, avec x voisin de 0,5 un spectre d'absorption analogue à celui du monohydrate.A la réserve que ce produit à x molécules d'eau n'ait eu le temps de se réhydrater, il est plausible d'envisager que la solution solide formée possède la structure du composé à une molécule d'eau : ce résultat est d'ailleurs conforme à celui obtenu par radiocristallographie.

Le monohydrate peut alors apparaître comme un composé défini, dont la composition correspond à la limite stérique de la solution solide considérée.

A la lumière des résultats obtenus par A.T.G., nous pouvons donc écrir les réactions mises en jeu sous la forme* :

$$< BaCl_2 , 2\ H_2O >_1 \rightleftarrows << BaCl_2 , H_2O >>_2 + (H_2O) \qquad (1)$$

$$<< BaCl_2 , H_2O >>_2 \rightleftarrows << BaCl_2 >>_2 + (H_2O) \qquad (2)$$

$$<< BaCl_2 >>_2 \rightleftarrows < BaCl_2 > \qquad (3)$$

VII-3. EFFETS THERMIQUES DE LA REACTION

La figure VII-5 montre l'évolution avec la pression de vapeur d'eau des courbes d'analyse thermique différentielle de $BaCl_2$, 2 H_2O, obtenues à l'aide de microcoupelles.

Nous retrouvons le fait que la déshydratation se déroule au moins en deux temps à partir d'une certaine pression : le premier pic correspond à la déshydratation conduisant au monohydrate, et le second à la perte progressive de l'eau contenue dans la solution solide ; on note une légère anomalie sur la forme de la courbe suivant le second pic, mais qui pourrait être imputable à l'appareillage.

Cependant si une expérience est conduite avec des macrocoupelles contenant plus de produit, on note que le second pic endothermique présente un accident, signalé d'ailleurs par d'autres auteurs (112, 119).

Ceci nous amène à considérer que la solution solide formée ne sera plu stable en dessous d'une certaine pression, et doit donner lieu alors à la précipitation d'une nouvelle phase, comme dans le cas du sulfate de calcium γ (126).

---

* Le symbole << A >> désigne une phase contenant deux corps A et B en solution solide.

Le changement structural (phénomène exothermique) accompagnant le départ des dernières molécules d'eau (phénomène endothermique) se traduira donc aussi bien par un effet thermique global endothermique ou exothermique selon les cas, et décelable en analyse thermique différentielle (127).

Au microcalorimètre, nous avons conduit trois séries d'expériences, permettant d'étudier les trois réactions de déshydratation du dihydrate en anhydre, du dihydrate en monohydrate, et du monohydrate en anhydre.

Pour ce type d'étude, nous avons été amené à utiliser le système dit du double point froid (128) permettant de faire varier quasi-instantanément la pression de vapeur d'eau au-dessus de l'échantillon, et de rester ainsi maître de la réaction. Dans ces conditions, l'utilisation du microcalorimètre ne pose aucun problème majeur.

Les figures VII-6, VII-7 et VII-8 montrent les allures respectives des trois réactions considérées plus haut, ainsi que les ΔH correspondants.

VII-4. ETUDE CINETIQUE

A partir des courbes cinétiques représentées sur la figure VII-2, il est possible de calculer la vitesse de la réaction dans tout le domaine de pression.

Nous obtenons dans ce cas une courbe v (P) présentant au moins deux extremums (figure VII-9).

La zone des très basses pressions n'a pas été explorée systématiquement car, à la température de 41°C, la vitesse de réaction est trop grande pour être déterminée avec suffisamment de précision.

Aucun régime cinétique n'a pu être défini dans toute la zone en deçà des extremums de vitesse : en effet, nous avons toujours à l'intérieur de chaque grain deux réactions de déshydratation successives (réactions (1) et (2)).

VII-5. INTERPRETATION

L'étude infra-rouge nous indique plusieurs variétés de molécules d'eau au sein du cristal de départ. Celui-ci se comporte d'ailleurs de différentes manières selon la gamme de pressions étudiées : nous sommes donc confronté au problème des solides du type SG_n subissant une décomposition non simple.

On peut ainsi avancer qu'une courbe à deux extremums n'est pas étonnante dans le cas envisagé. L'interprétation fournie au chapitre III peut, semble-t-il s'appliquer ici :

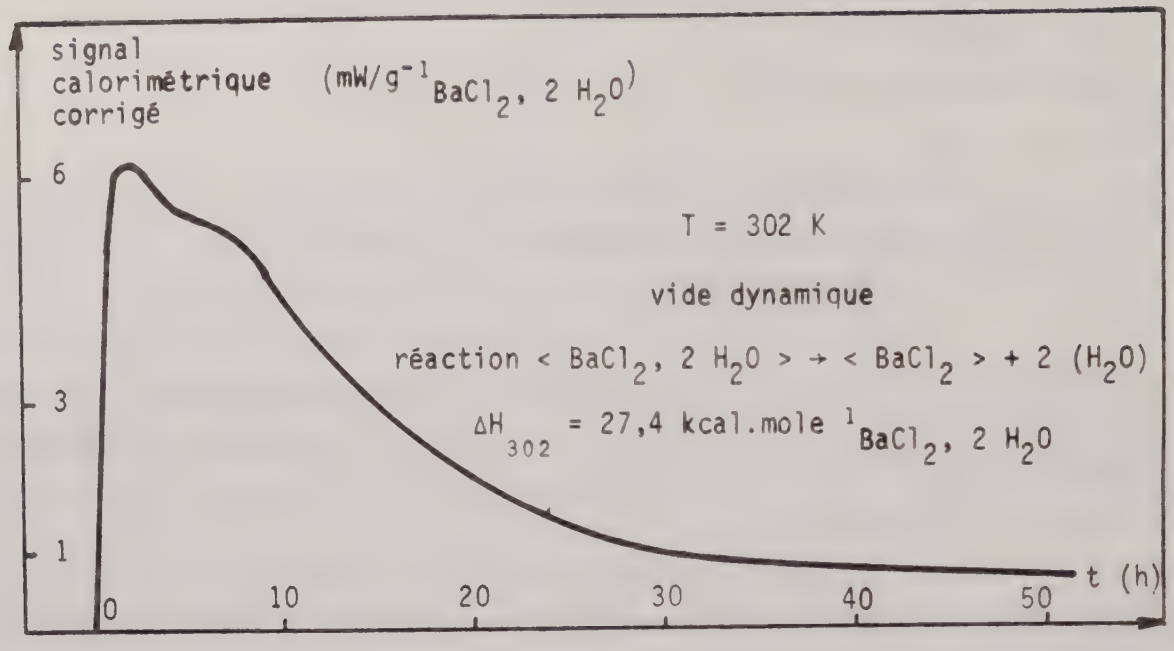


Figure VII-6

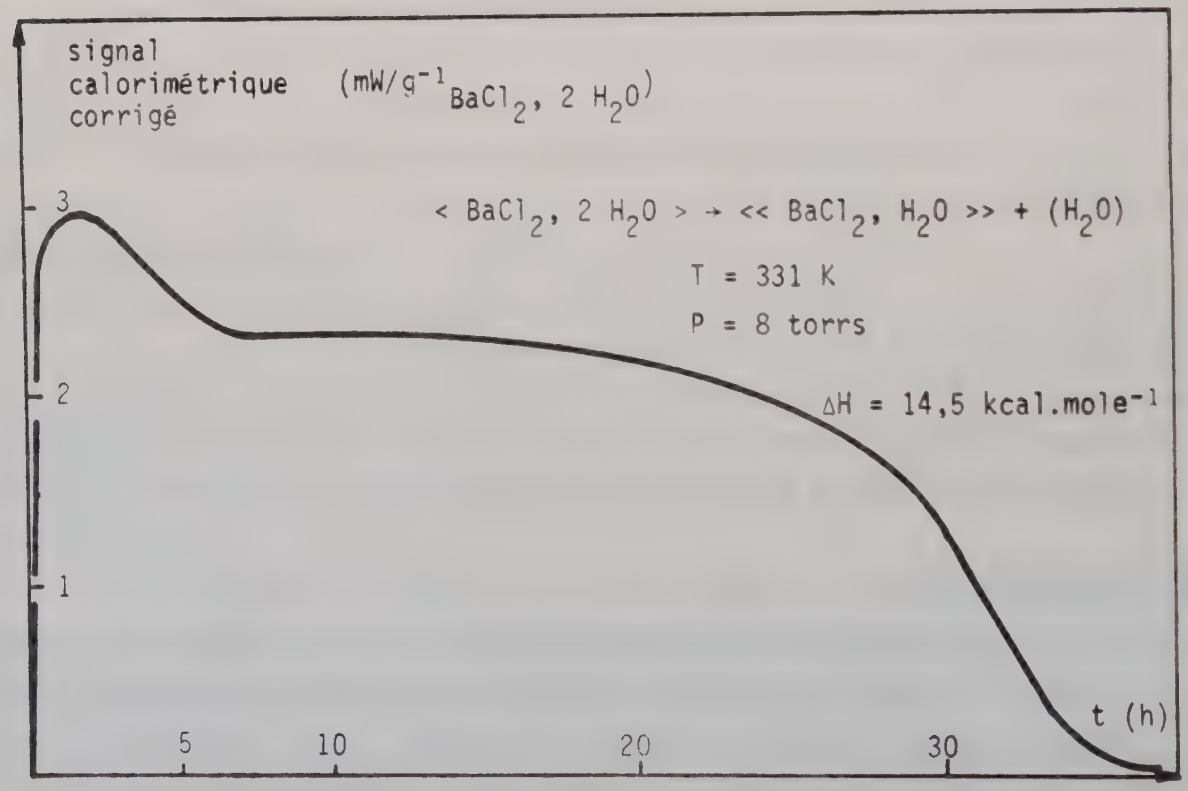


Figure VII-7

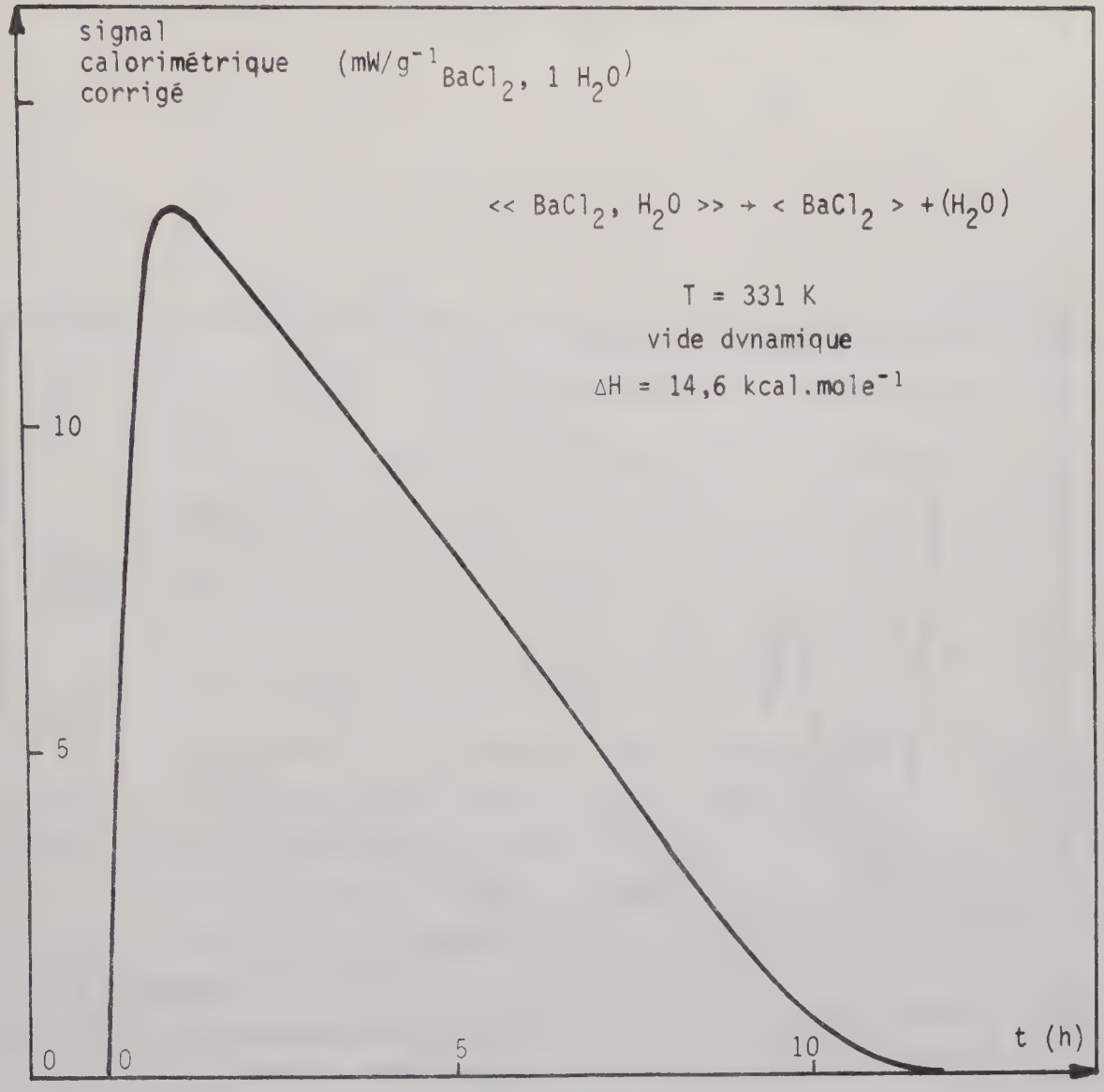

signal
calorimétrique
corrigé
(mW/g⁻¹ BaCl2, 1 H2O)
<< BaCl2, H2O >> → < BaCl2 > + (H2O)
T = 331 K
vide dynamique
ΔH = 14,6 kcal.mole⁻¹
10
5
0
0
5
10
t (h)

Figure VII-8

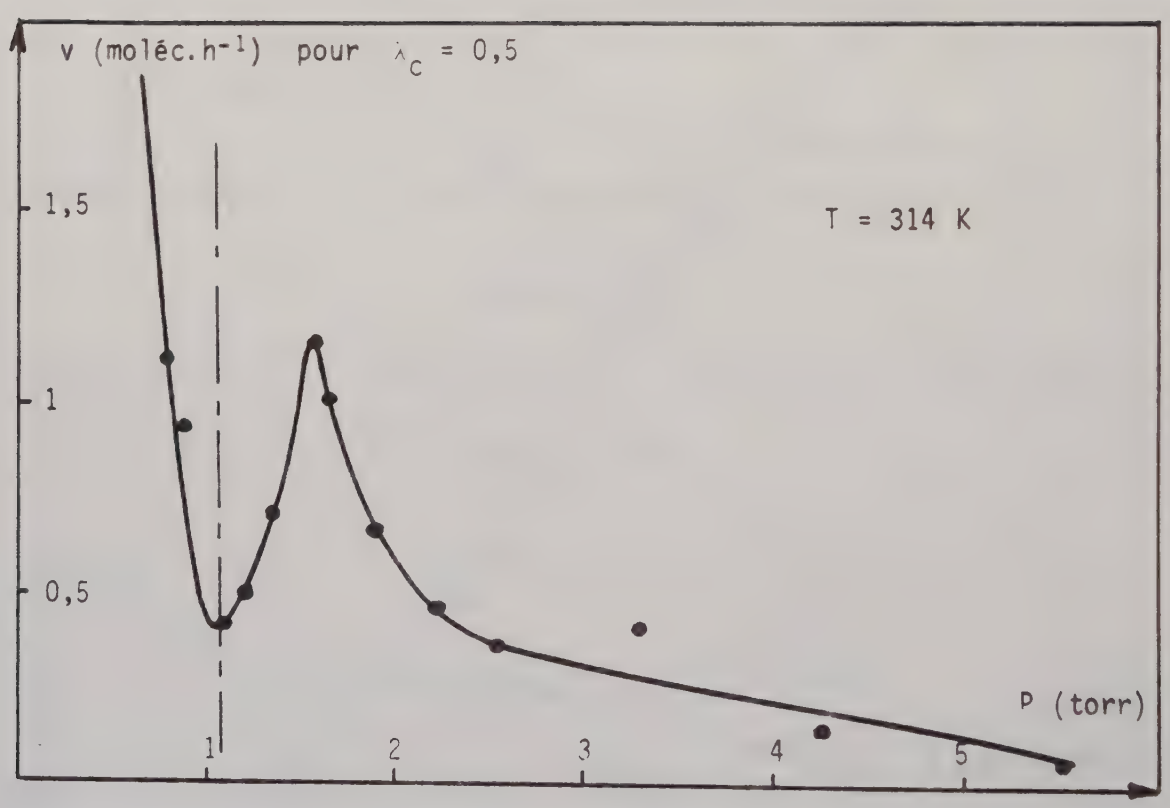


Figure VII-9

Dans la partie décroissante de la courbe v (P) expérimentale, nous obtenons la vitesse globale correspondant aux réactions (1) et (2), qui constitueront la première étape thermodynamique :

$$< BaCl_2 , 2\ H_2O >_1 \rightleftarrows << BaCl_2 , H_2O >>_2 + (H_2O) \qquad (1)$$

$$<< BaCl_2 , H_2O >>_2 \rightleftarrows << BaCl_2 >>_2 + (H_2O) \qquad (2)$$

A partir d'une pression voisine de celle correspondant au minimum de la courbe v (P), on peut considérer qu'il existe une zone de vitesse transitoire, puis, à partir d'une pression correspondant au maximum de vitesse, nous formons une solution solide saturée en $BaCl_2$, H_2O. La phase formée possède toujours la même composition quand la pression augmente (limite stérique de la solution solide). Cela correspond à ce que nous appellerons la seconde étape thermodynamique

$$< BaCl_2 , 2\ H_2O >_1 \rightleftarrows << BaCl_2 , H_2O >>_{2\ saturée} \qquad (1')$$

On peut donc considérer qu'il existe deux types de réactions adjacentes soumis chacun à une loi v (P) théorique donnée (du type (a) ou (b)).

Quelques réserves sont cependant nécessaires à une telle interprétation :

- tout d'abord, la première étape thermodynamique constitue un système divariant. La phase formée n'est pas pure, or nos modèles n'ont été édifiés que dans le cas où l'on produit un solide seul dans sa phase.

Le calcul de la vitesse en fonction de la pression doit ici tenir compte de l'activité du solide S formé. Il est donc nécessaire de connaître la nature exacte de la solution solide pour résoudre le problème (129).

- Compte tenu du fait que la solution saturée $<< BaCl_2 , H_2O >>$ se comporte strictement comme un solide pur dans sa phase, nous pouvons effectivement assimiler la deuxième étape thermodynamique à une réaction du type :

$$< SG > \rightarrow < S > + (G)$$

Cependant les courbes v (P) présentées dans ce cas ne peuvent être valables ici : comme nous l'avons vu lors de l'étude microcalorimétrique, la réaction (1) ne met pas en jeu des processus simultanés : le régime n'est donc pas stationnaire.

- Par ailleurs, le régime cinétique ne peut être clairement défini.

Conclusion

Compte tenu de ces réserves, nous avons mis l'accent sur le fait qu'une courbe v (P) à extremum pouvait être l'indice d'un changement d'étape réactionnelle. Dans le cas du chlorure de baryum, cela revient à franchir une limite de domaine divariant dont l'existence n'avait encore jamais été mise en évidence.

C - ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ Γ SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DE TYPE SG_n APPLICATION A L'ETUDE DU BORAX

CHAPITRE VIII

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ Γ SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DE TYPE SG_n

VIII-1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Si la littérature signale quelques travaux tendant à montrer l'importance sur la cinétique d'une réaction de la nature et de la pression d'un "gaz chimiquement inerte" (*) vis-à-vis de celle-ci, bien rares sont les études systématiques s'y rapportant. Le domaine des recherches couvre aussi bien celui de la cinétique des réactions homogènes (130) que celui de la cinétique des réactions hétérogènes, comprenant les systèmes solide-solide (131-132) ou solide-gaz.

Les décarbonatations, les déshydratations, les décompositions de sels ioniques sont étudiées dans des conditions parfois peu rigoureuses : certains travaux (55) ne sont pas effectués sous une pression constante et contrôlée des gaz émis par la réaction. Cependant GARDET (129), lors de l'étude de l'influence de la vapeur d'alcool sur la déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau, travaille sous pression contrôlée de vapeur d'eau et d'alcool méthylique. Dans ce cas, l'auteur trouve une diminution de la vitesse de la réaction lorsque la pression d'alcool augmente, toutes choses égales par ailleurs, et en particulier la pression partielle de vapeur d'eau : le gaz étranger diminue dans ce cas la vitesse de déshydratation.

Si l'on excepte l'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition du carbonate d'argent (20) qui augmente la vitesse de départ de dioxyde de carbone, il apparaît comme un phénomène quasi-général que la présence d'un gaz étranger diminue ou laisse inchangée (126-144) la vitesse d'une réaction.

Les études portant sur l'influence des gaz inertes sont restées essentiellement qualitatives. Néanmoins des auteurs, tels GUERIN (131), FORESTIER (141), ont tenté de donner une interprétation des phénomènes rencontrés.

Les effets inhibiteurs du gaz étranger sont expliqués de trois façons.

- La première suppose un écart de température entre l'interface et l'extérieur du grain : les transferts de chaleur seront accélérés en présence d'un gaz meilleur conducteur de la chaleur.

---

* On appellera "gaz chimiquement inerte" ou "gaz étranger à la réaction", tout gaz qui ne rentre pas en ligne de compte dans la bilan global de la réaction.

Ceci peut expliquer l'ordre des vitesses réactionnelles fréquemment rencontrées en fonction de la nature du gaz :

$$v_{He} > v_{N_2} > v_{CO_2}$$

mais lorsque la pression partielle d'un gaz donné augmente, la vitesse réactionnelle devrait également augmenter. Or, le plus souvent, c'est l'inverse qui se produit.

Cette explication, fragmentaire de toute manière, ne saurait être retenue que lorsque le solide utilisé se présente suivant un bloc compact de masse importante (133).

- La seconde interprétation est fondée sur le fait que les vitesses sont souvent d'autant plus faibles que le gaz est plus lourd : on peut donc penser que le gaz étranger gêne la sortie du gaz émis, et conduit à un régime diffusionnel (142).

- Certains auteurs (141-143) enfin ont pu penser qu'un mécanisme de sorption des gaz étrangers sur la surface réactionnelle, même à des températures nettement supérieures aux températures critiques de tels gaz, peut permettre de rendre compte de leur influence inhibitrice.

C'est ce dernier point que nous nous proposons de préciser ici, à l'aide des modèles de décomposition déjà présentés.

VIII-2. INFLUENCE D'UN GAZ Γ SUR UNE REACTION DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DU TYPE SG

VIII-2-1. Hypothèses

Nous nous proposons d'étudier le mécanisme de sorption d'un gaz Γ sur un solide SG, et les conséquences éventuelles que ce phénomène peut engendrer sur le processus de décomposition de ce solide en présence du gaz G.

Outre celles déjà émises lors de l'étude du mécanisme de décomposition de SG, nous admettrons les hypothèses suivantes :

- Le mélange de gaz G et Γ est parfait.
- Les sites σ d'adsorption de G sont les mêmes que ceux de Γ.
- Le mélange des espèces superficielles G - σ et Γ - σ obéit aux lois des solutions idéales.
- Γ peut se piéger dans une lacune de G.
- Les réactions d'adsorption de Γ à la surface, ou de piégeage de Γ dans les lacunes sont toujours équilibrées.
- La diffusion gazeuse à contre-courant du gaz Γ vers l'interface, et du gaz G vers l'extérieur du grain sera supposée instantanée vis-à-vis de la réaction interfaciale.

Cette dernière hypothèse est valable si la vitesse de réaction est suffisamment lente, et si le produit formé est très poreux (43).

Afin de simplifier les calculs, nous supposerons que si Γ se piège dans une lacune de G, dans la mesure où les conditions stériques le permettent, Γ ne peut pratiquement pas s'adsorber à la surface, et réciproquement.

Remarquons enfin que si l'hypothèse de l'identité des sites d'adsorption de G et Γ n'est pas respectée, Γ n'a dans un modèle de ce type aucune influence.

VIII-2-2. Formulation du mécanisme

Nous envisagerons deux mécanismes : le premier, mécanisme A, mettra en jeu l'adsorption de Γ, le second, mécanisme B, le piégeage de Γ dans les lacunes de G.

VIII-2-2-1. Mécanisme A

Aux différentes étapes décrites au paragraphe I-2-3, nous superposons l'étape de sorption de Γ à l'interface SG/S.

$$\Gamma + \sigma \rightleftarrows \Gamma - \sigma \qquad (I)$$

Le mode de résolution est analogue à celui décrit précédemment. Aux facteurs de recouvrement θ_1 et θ_2 correspondant aux espèces G - σ et G_2 - σ, il convient simplement d'ajouter le facteur θ_3 dû à l'espèce Γ - σ. Le système à résoudre comporte une inconnue, et aussi une équation supplémentaires : θ_3 et la relation d'équilibre (I).

Le tableau VIII-1 indique la loi de vitesse v suivie par la réaction en fonction des pressions partielles P_G et P_Γ des gaz G et Γ, selon le régime limitant envisagé.

Nous constatons que la vitesse de la réaction, pour une pression partielle donnée de gaz G, est presque toujours en relation homographique avec la pression P_Γ de gaz Γ. La seule exception à cette règle concerne le régime de changement de phase, où Γ n'a aucune influence.

Il est par ailleurs évident que lorsque P_Γ s'annule, on retrouve chacune des expressions données au chapitre précédent lors de l'étude de l'influence de la pression de G sur la vitesse de décomposition d'un solide SG.

VIII-2-2-2. Mécanisme B

Le gaz Γ est susceptible d'occuper réversiblement une lacune de G :

$$< \quad >^{G} + \Gamma \quad \underset{\rightarrow}{\leftarrow} \quad < \Gamma >^{G} \qquad (L)$$

Cette étape est de même nature qu'une étape d'adsorption, puisqu'il suffit de considérer la lacune comme un site d'adsorption de Γ.

Au facteur de recouvrement ϕ_1 relatif à l'espèce $< G >^{G}_{s}$, nous rajouterons le facteur ϕ_2 concernant la nouvelle espèce $< \Gamma >^{G}_{s}$

Les expressions des vitesses correspondant à chaque régime pur des réactions de sorption ne font intervenir que les facteurs de recouvrement θ_i relatifs aux espèces sorbées sur des sites σ. Elles ne seront donc pas modifiées par l'introduction dans nos mécanismes de l'équilibre (L).

Par contre, les régimes purs des réactions (1) et (3) y seront sensibles. Leur expression de vitesse devient :

$$v_1 = \frac{k'_1 (P_o - P_G)}{(1 + K_3 + K_L P_\Gamma)(K_2 + P_G + K_4 P_G^2)}$$

$$v_3 = \frac{k'_3 (P_o - P_G)}{K_1 K_2 + P_G + K_1 K_2 K_L P_\Gamma}$$

pour une pression partielle P_G donnée, on constate alors que dans chaque cas la vitesse est une fonction homographique de la pression de gaz Γ, l'allure de la courbe étant elle-même une fonction de la nature du gaz qui intervient par la constante K_L.

VIII-3. INFLUENCE D'UN GAZ Γ SUR UNE REACTION DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DU TYPE SG_n

VIII-3-1. Hypothèses

Nous nous placerons dans le cas où les n molécules de G peuvent s'en aller suivant une seule étape thermodynamique. Les hypothèses nécessaires au développement de nos calculs sont d'une part celles afférentes au mécanisme de décomposition de SG_n en présence du gaz G, envisagées au paragraphe III-1, et d'autre part celles se rapportant au mélange de gaz, posées au paragraphe VIII-2-1

Le mécanisme A, mettant en jeu l'adsorption de Γ, comme le mécanisme B, admettant le piégeage de Γ dans les lacunes de G seront étudiés suivant la possibilité d'association des éléments gazeux.

Solide SG - Mécanisme A

étape limitante	Expression de la vitesse $v\ (P_G, P_\Gamma)$
(1)	$\dfrac{k'_1\ (P_o - P_G)}{(1 + K_3)\ (K_2 + P_G + K_4\ P_G^2 + K_2\ K_I\ P_\Gamma)}$
(3)	$\dfrac{k'_3\ (P_o - P_G)}{K_1\ K_2 + P_G}$
régimes couplés (2) et (4)	$\dfrac{(k'_2\ K_5\ K_6 + k'_4\ P_G)\ (P_o - P_G)}{K_5\ K_6 + K_1\ K_3\ K_5\ K_6 + P_G^2 + K_5\ K_6\ K_I\ P_\Gamma}$
(2) et (7)	$\dfrac{K_8\ K_9\ (P_o - P_G)}{K_8K_9 + K_1K_3K_8K_9 + P_G^2 + K_8K_9K_IP_\Gamma}\left(k'_2 + \dfrac{k'_7\ (P_o + P_G)}{K_8K_9 + K_1K_3K_8K_9 + P_G^2 + K_8K_9K_IP_\Gamma}\right)$
(2) et (5)	$\dfrac{(k'_2\ K_6 + k'_5\ P_G)\ (P_o - P_G)}{K_6 + K_1\ K_3\ K_6 + K_1\ K_3\ K_4\ K_6\ P_G + K_6\ K_I\ P_\Gamma}$
(2) et (8)	$\dfrac{\left(k'_2\ K_9 + k'_8\ (P_o + P_G)\right)\ (P_o - P_G)}{K_9 + K_1\ K_3\ K_9 + K_1^2\ K_3^2\ K_7\ K_9 + K_I\ K_9\ P_\Gamma}$

TABLEAU VIII-1

VIII-3-2. Mécanisme A

VIII-3-2-1. Les éléments gazeux ne sont pas associés

Au mécanisme écrit au paragraphe I-3-1, nous ajoutons l'équilibre toujours réalisé :

$$\Gamma + \sigma \rightleftarrows \Gamma - \sigma \qquad (I)$$

Les lois $v\ (P_G, P_\Gamma)$ présentées dans le cas du solide SG restent alors valables à condition de changer K_3 en $K_{3_\alpha}^{1/n}$. Seule l'expression de la vitesse de changement de phase est modifiée.

$$v_{3_\alpha} = k'_{3_\alpha} \frac{P_o^n - P_G^n}{(K_1 K_2 + P_G)^n}$$

mais l'influence de la pression de Γ ne se fait pas davantage sentir.

VIII-3-2-2. Les éléments gazeux sont associés

Superposons l'équilibre (I) au mécanisme déjà envisagé au paragraphe I-3-2. Les expressions des vitesses des régimes couplés de sorption sont identiques à celles données sur le tableau II-1, à condition de remplacer :

K_3 par $K_{3_\beta}^{1/n}$ et K_1 par $K_{1_1}^{1/n}\ K^{\frac{n-1}{n}}$

En ce qui concerne les régimes purs des réactions (1_1) et (3_β), nous obtenons :

$$v_{1_1} = \frac{k'_{1_1}(P_o^n - P_G^n)}{(K_2 + P_G + K_4 P_G^2 + K_2 K_\Gamma P_\Gamma)\left[(1 + K_{3_\beta})(KK_2)^{n-1} + (KK_2)^{n-2} P_G + \ldots + P_G^n\right.}$$

$$v_{3_\beta} = \frac{k'_{3_\beta}\ (P_o^n - P_G^n)}{K_{1_1}\left(K_2^n K^{n-1} + K_2^{n-1} P_G + \ldots + K_2 P_G^{n-1} + \frac{P_G^n}{K_{1_1}}\right)}$$

Quand il est susceptible de se fixer sur des sites d'adsorption de G, le gaz Γ, pour une pression partielle donnée de gaz G, a donc toujours une influence sensiblement homographique sur la vitesse de réaction, sauf dans le cas où le changement de phase est le phénomène régulateur ; Γ n'a alors aucune influence sur la vitesse.

Envisageons maintenant le cas où Γ se piège dans une lacune de G.

VIII-3-3. Mécanisme B

VIII-3-3-1. Les éléments gazeux ne sont pas associés

Superposons l'équilibre toujours atteint

$$\Gamma + <\quad>^{G} \rightleftarrows <\Gamma>^{G} \qquad (L)$$

au mécanisme déjà décrit au paragraphe I-3-1.

Nous nous rendons compte que le gaz étranger n'aura dans ce cas aucune influence sur les étapes de sorption pure de G, car seules les espèces du type $<G>_s$, et $<\quad>_s$ voient leur concentration superficielle varier avec la présence de gaz étranger.

Sont modifiées les expressions des vitesses correspondant aux régimes purs des réactions (1) et (3_α) :

$$v_1 = \frac{k'_1 (P_o - P_G)}{(1 + K_{3_\alpha}^{1/n} + K_L P_\Gamma)(K_2 + P_G + K_4 P_G^2)}$$

$$v_{3_\alpha} = \frac{k'_{3_\alpha} (P_o^n - P_G^n)}{(K_1 K_2 + P_G + K_1 K_2 K_L P_\Gamma)^n}$$

Les courbes $v(P_\Gamma)$ correspondantes ont encore une allure homographique.

VIII-3-3-2. Les éléments gazeux sont associés

Dans ce cas, le problème apparaît plus compliqué. En effet, si le gaz Γ présente des dimensions trop importantes vis-à-vis de la lacune de G d'ordre 1, l'équilibre

$$\Gamma + (<(n-1)\,G>_n)_s \rightleftarrows (<(n-1)\,G,\Gamma>_n)_s \qquad (L_{1_1})$$

ne pourra se réaliser.

Mais la molécule Γ pourra éventuellement occuper une lacune d'ordre p si celle-ci lui offre les dimensions suffisantes.

$$\Gamma + (<(n-p)\,G>_n)_s \rightleftarrows (<(n-p)\,G,\Gamma>_n)_s \qquad (L_{1_p})$$

Notons, dans ce cas, qu'il y a dans le groupe de sites $(<(n-p)\,G,\Gamma>_n)$ (n-p) molécules de G, mais une seule molécule de Γ, comblant entièrement (ou partiellement) les p sites libres du groupe.

Naturellement le problème est encore plus ardu si l'on considère q molécules de Γ s'installant dans la lacune d'ordre p libérée par le départ des p molécules de G.

Pour notre part, nous résoudrons le système d'équations dans le cas simple où l'équilibre (L_{11}) est seul possible.

Les régimes purs de sorption gardent la même expression de vitesse qu'en l'absence de gaz Γ ; les vitesses des régimes purs d'interface et de changement de phase deviennent :

$$v_{1_1} = \frac{k'_{1_1}\,(P_o^n - P_G^n)}{(K_2+P_G+K_4P_G^2)\left\{P_G^{n-1}\,(1+K_{L_{11}}P_\Gamma)+(1+K_{3_\beta})(KK_2)^{n-1}+P_G(KK_2)^{n-2}+..+(KK_2)P_G^{n-2}\right\}}$$

$$v_{3_\beta} = \frac{k'_{3_\beta}\,(P_o^n - P^n)}{K_{1_1}\left\{K_2P_G^{n-1}\,(K_{L_{11}}P_\Gamma+1)+KK_2^2P_G^{n-2}+..+K^{n-1}K_2^n+\dfrac{P_G^n}{K_{1_1}}\right\}}$$

Sans aucune influence sur tous les régimes purs de sorption, le gaz Γ susceptible de se piéger dans les lacunes de G a pour effet de diminuer la vitesse des régimes purs d'interface et de changement de phase. Dans ce cas, l'allure de la courbe $v\,(P_\Gamma)$ est influencée non seulement par la nature du gaz qui intervient dans la valeur de $K_{L_{11}}$, mais également par la pression de vapeur d'eau pure P_G choisie.

Conclusion

On constate qu'il semble possible de distinguer deux régimes purs, par exemple régime pur de sorption ou de changement de phase en étudiant l'influence d'un gaz neutre sur la vitesse réactionnelle, mais le fait de séparer les mécanismes de type A et de type B est artificiel.

En fait, il semble probable que les deux modes d'action d'un gaz étranger sur la vitesse de la réaction soient simultanés et ne s'excluent pas mutuellement. La mise en évidence d'un régime pur apparaît alors très difficile par une telle méthode.

INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA PRESSION D'UN GAZ ETRANGER SUR LA CINETIQUE DE DESHYDRATATION DU BORAX

Le but de la présente étude consiste à montrer expérimentalement l'influence de la nature et de la pression d'un gaz étranger Γ sur la vitesse de décomposition d'un solide du type SG_n.

Le choix du composé solide de départ s'est porté sur le borax : $Na_2B_4O_5(OH$ 8 H_2O. La déshydratation a fait l'objet d'études thermodynamique, structurale et cinétique sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure : nous sommes donc en mesure d'aborder directement le sujet proposé.

IX-1. PRELIMINAIRES

Nous avons choisi l'analyse thermogravimétrique pour suivre la cinétique réactionnelle.

Les expériences ont toutes été conduites sous une pression partielle constante de vapeur d'eau égale à 3,00 torrs, à la température de 46°C. D'une expérience à l'autre, nous avons fait varier la pression partielle P_Γ de chaque gaz étranger dans la phase gazeuse binaire.

Connaissant l'importance de l'ordre d'entrée des gaz (145) dans l'enceinte sur les quantités adsorbées correspondant à chacun d'eux, nous nous sommes attaché à respecter le même ordre d'admission d'une expérience à l'autre, à savoir le gaz étranger, puis la vapeur d'eau. Malgré ces précautions, la reproductibilité des courbes cinétiques λ (t) est relativement médiocre, alors que les expériences réalisées sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure sont très fiables. La raison de cet état de fait n'est d'ailleurs pas clairement établie.

IX-2. DEFINITION DU REGIME CINETIQUE

Sous une pression de vapeur d'eau pure, le borax monolithe est attaqué à vitesse constante sur chacune de ses faces. La diffusion de la vapeur d'eau est alors très rapide au sein de la couche formée.

Lorsqu'un gaz étranger est introduit dans l'enceinte, à des pressions nettement supérieures à celle de la vapeur d'eau, on peut se demander si la présence de molécules de gaz étranger ne risque pas de perturber l'écoulement des molécules d'eau de l'interface vers l'extérieur ; le problème se ramènerait alors à l'étude d'un régime pur de diffusion de G dans la couche formée.

Il convient donc de vérifier dans un premier temps si la loi cinétique n'est pas modifiée quand on introduit un gaz inerte dans l'enceinte réactionnelle.

IX-2-1. Essai de la loi de diffusion

Au paragraphe II-1-1,nous avons montré qu'un régime diffusionnel dans un cristal assimilé à un cube conduisait à l'expression :

$$\frac{(1 - (1-\Delta)\lambda)^{2/3}}{1 - \Delta} - \frac{\Delta}{1 - \Delta} - (1 - \lambda)^{2/3} = \frac{2 V_o k_D t}{r_o^2}$$

Pour vérifier la validité de cette loi de la forme F = Kt, il faut dans un premier temps évaluer le rapport Δ des volumes équivalents respectifs V du produit final et V_o du composé de départ.

L'évaluation classique de Δ se ramenant à la mesure des valeurs de V et V_o par le volume de la maille élémentaire n'est pas applicable ici, car le produit de réaction $Na_2B_4O_5(OH)_4$ apparaît dans un état amorphe, et sa structure n'est pas connue.

Nous avons donc mesuré l'épaisseur moyenne du cristal de borax avant et après transformation. Compte-tenu du volume des pores déterminé par ailleurs, nous pouvons donc connaître la valeur moyenne de Δ.

La figure IX-1 montre que pour des degrés d'avancement compris entre 0 et 0,80, la loi de diffusion F = Kt n'est pas suivie.

IX-2-2. Loi d'interface

La loi d'avancement interfacial, déjà suivie sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure est encore valable quand la phase gazeuse binaire comprend outre la vapeur d'eau, un gaz tel que l'hélium, l'azote, l'argon ou le dioxyde de carbone.

Les courbes vitesse-pression envisagées pour chaque gaz représenteront donc la vitesse d'avancement de l'interface en fonction de la pression de gaz neutre, pour une pression partielle donnée de vapeur d'eau.

IX-3. INFLUENCE DE LA NATURE DU GAZ ETRANGER SUR LA VITESSE

Pour des pressions partielles constantes de vapeur d'eau et de gaz inerte, nous avons comparé les unes aux autres les courbes cinétiques obtenues en changeant uniquement la nature du gaz étranger.

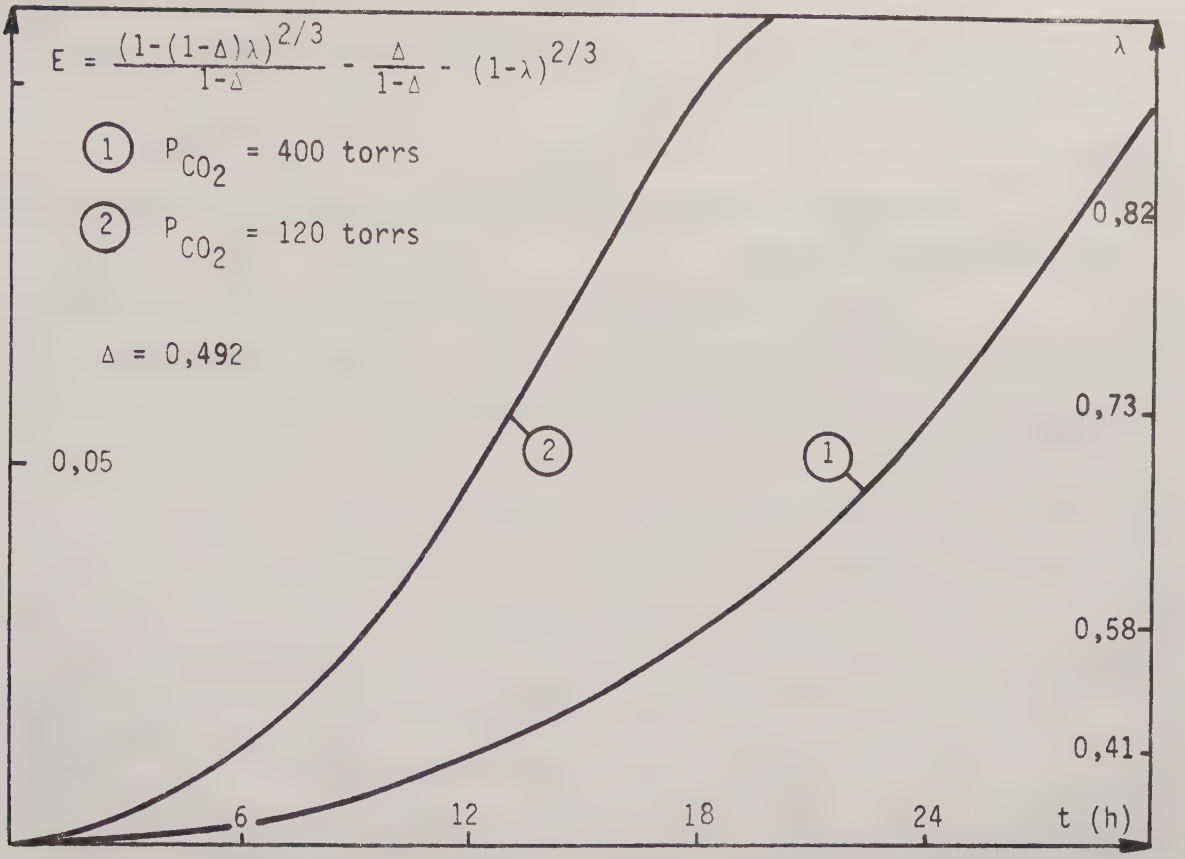


Figure IX-1

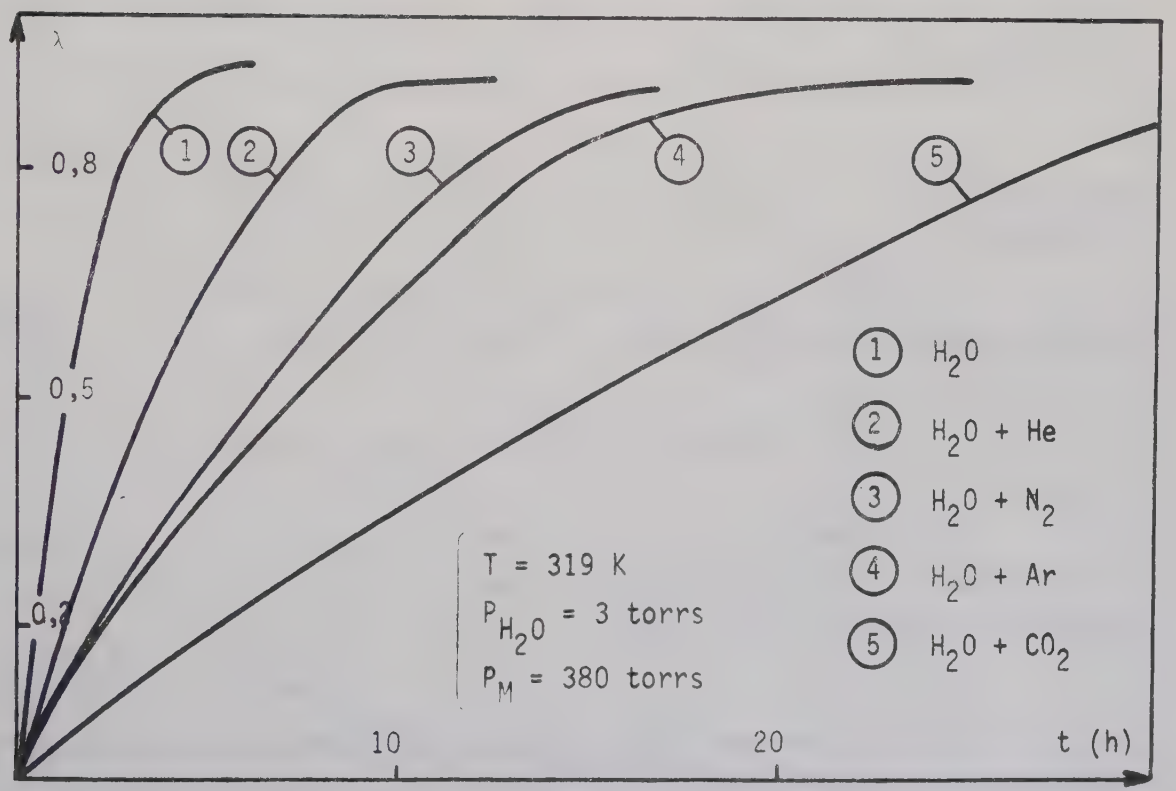


Figure IX-2

La figure IX-2 nous montre qu'il est possible de classer les vitesses v_Γ de déshydratation du borax en présence d'un gaz Γ, pour un degré d'avancement donné, suivant l'ordre décroissant :

$$v_{He} > v_{N_2} > v_{Ar} > v_{CO_2}$$

La vitesse de déshydratation sous pression de vapeur d'eau pure est elle-même supérieure à v_{He}.

L'ordre de ces vitesses correspond à une faculté d'adsorption de plus en plus marquée du gaz vis-à-vis d'un solide donné, puisque ce classement correspond aussi à celui des températures normales de liquéfaction (ou de sublimation) rangées par ordre croissant (94) :

T_o^L = - 268,5°C pour l'hélium

T_o^L = - 195,8°C pour l'azote

T_o^L = - 185,7°C pour l'argon

T_o^S = - 78,2°C pour le dioxyde de carbone

IX-4. INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ ETRANGER SUR LA VITESSE

Nous avons étudié l'influence de la pression d'un gaz étranger sur la vitesse de déshydratation du borax en choisissant successivement comme gaz étrangers le dioxyde de carbone , l'azote et l'hélium qui possèdent des facultés d'adsorption très différentes.

La figure IX-3 nous montre l'allure et l'évolution des courbes de déshydratation du borax à 46°C sous une pression partielle constante de vapeur d'eau égale à 3,00 torrs quand la pression partielle de CO_2 varie.

Le calcul de la constante k_a d'avancement interfacial pour chaque pression partielle de CO_2 conduit au tracé de la courbe k_a (P_{CO_2}) représentée sur la figure IX-4.

Nous avons obtenu de la même façon les courbes k_a (P_{N_2}) et k_a (P_{He}), (figure IX-5 et IX-6).

Nous remarquons que l'ordre des vitesses trouvé lors de l'étude de l'influence de la nature du gaz se conserve quelle que soit la pression partiell constante de gaz étranger adoptée :

$$v_{He} > v_{N_2} > v_{CO_2} \qquad \forall\, P < 400 \text{ torrs}$$

Pour chacune des trois courbes k_a (P_Γ) obtenues, nous notons que la vitesse d'avancement interfacial k_a décroît toujours quand la pression augmente l'allure de la courbe est celle d'une fonction homographique décroissante.

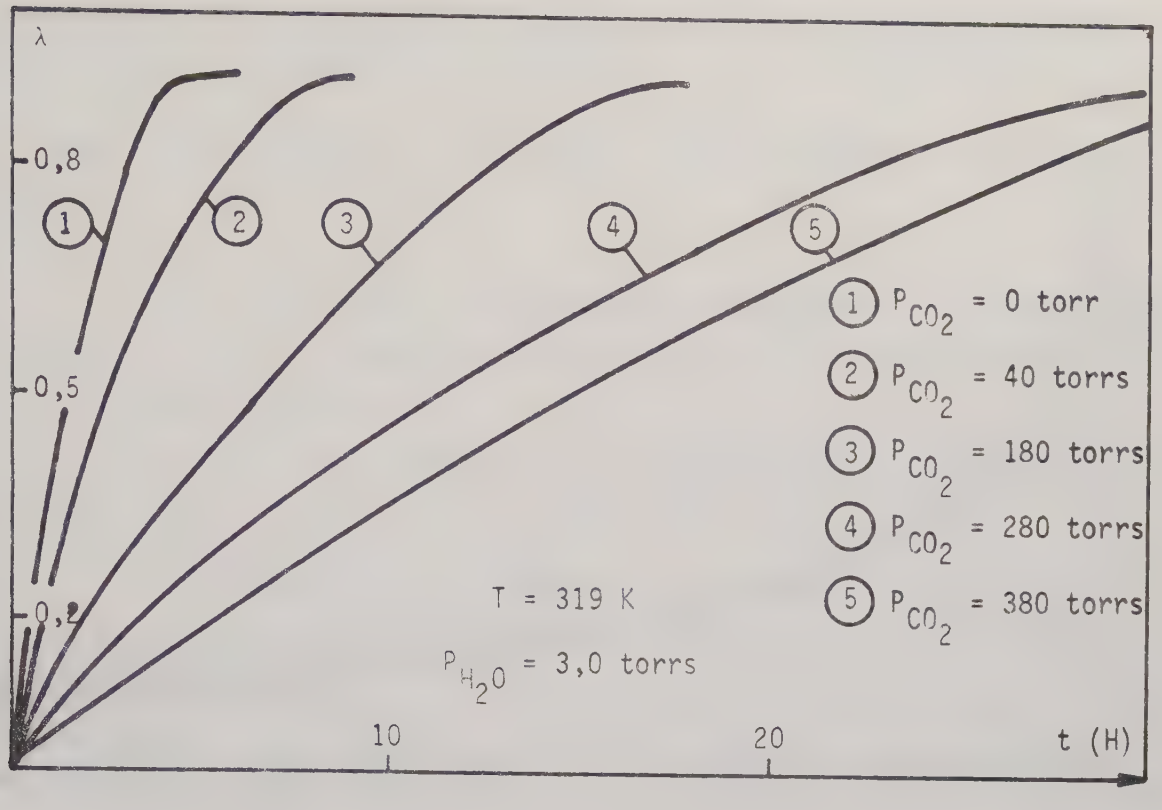


Figure IX-3

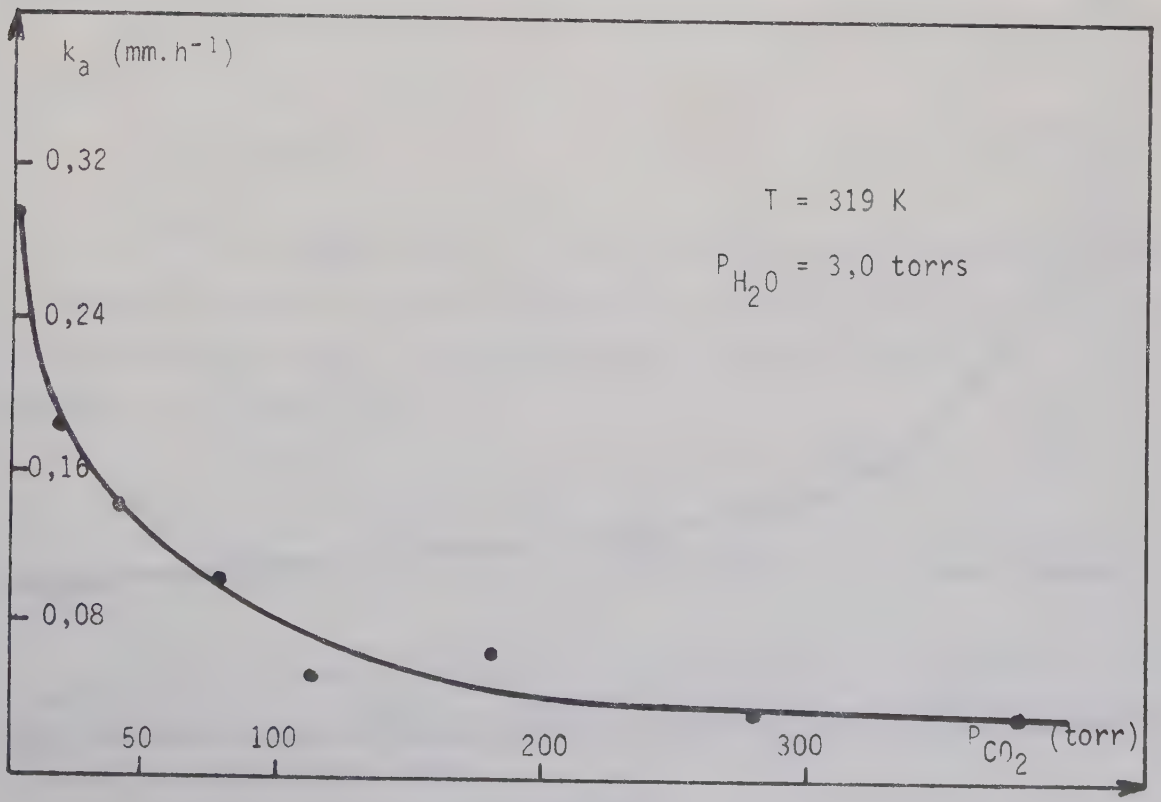


Figure IX-4

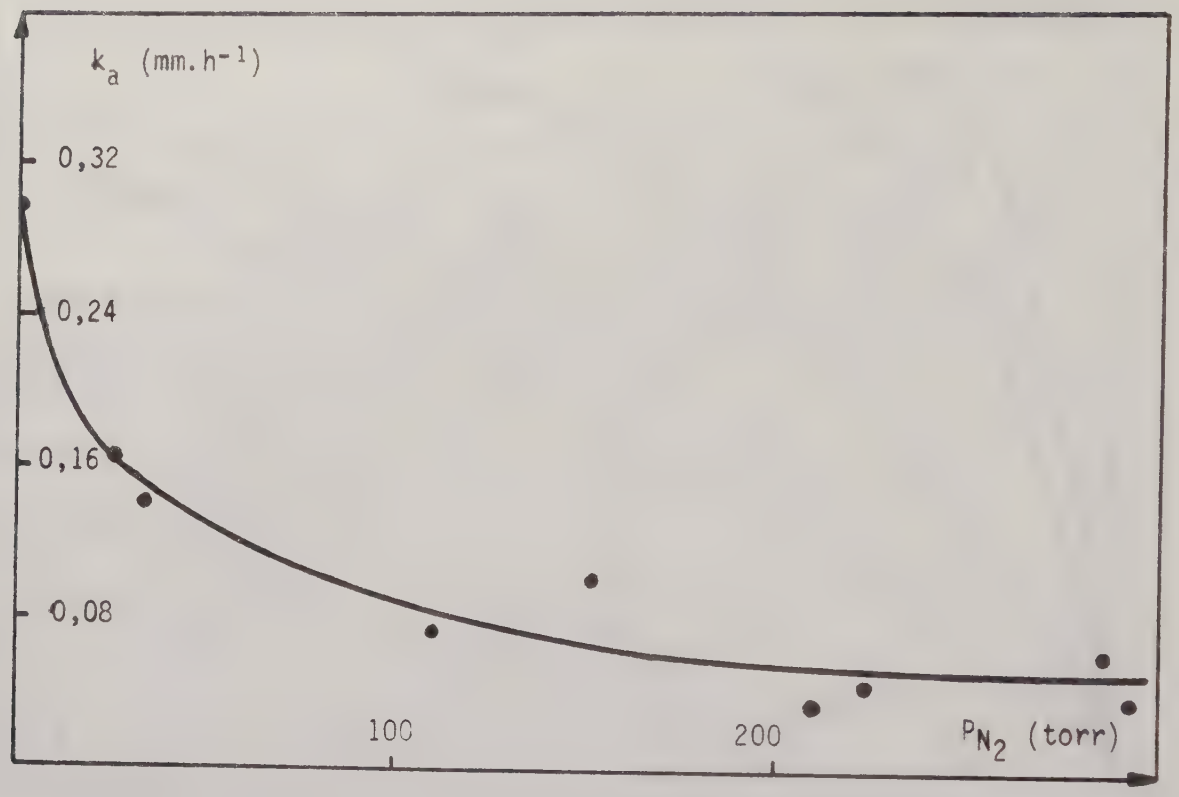


Figure IX-5

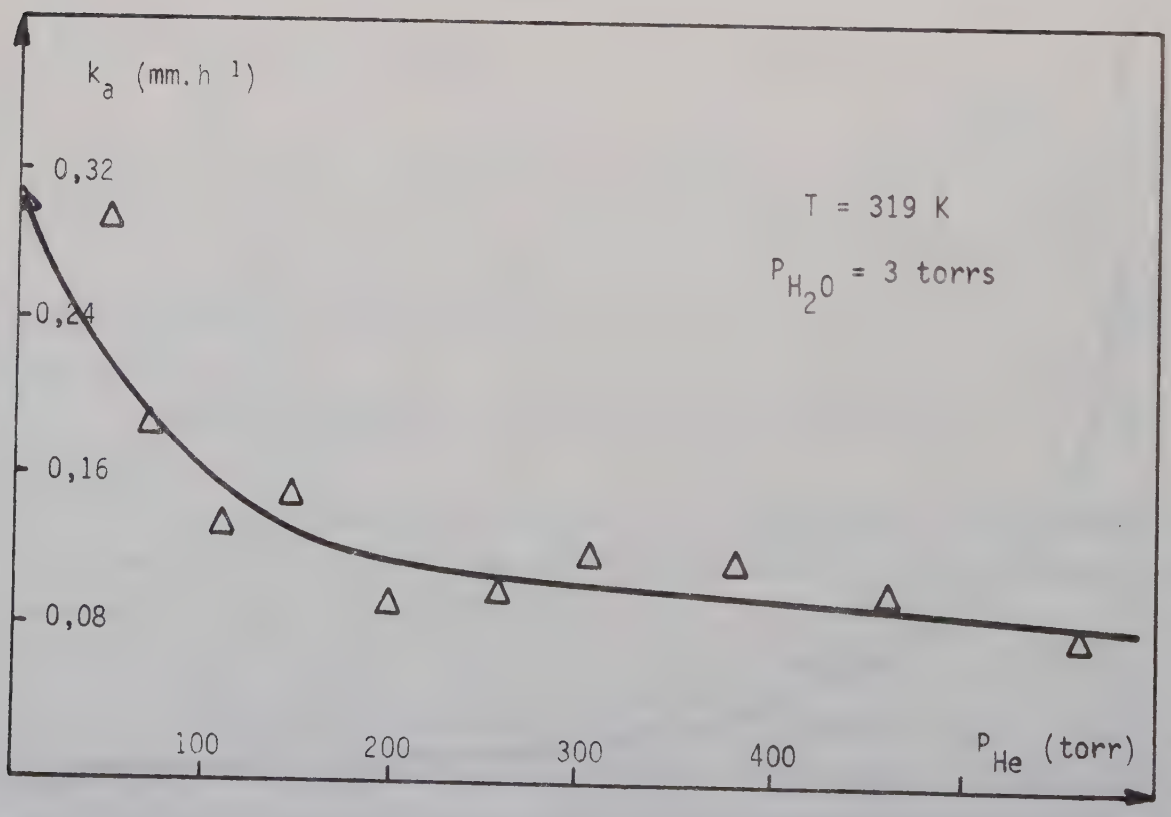


Figure IX-6

IX-5. INTERPRETATION

Nous avons vu au chapitre précédent que les formes des courbes k_a (P_Γ) obtenues peuvent s'interpréter en admettant soit que le gaz Γ bloque les sites d'adsorption de l'eau, soit qu'il vienne se piéger dans des lacunes créées par le passage en phase gazeuse d'une molécule d'eau du réseau en positon superficielle.

Dans le cas du borax, nous avons montré (chapitre VI) que les réactions d'adsorption (2) et (4) (chapitre II) constituaient le processus limitant la cinétique de déshydratation.

D'après l'étude réalisée au chapitre VIII, nous savons que si le gaz Γ se piégeait dans les lacunes, il n'aurait alors aucune influence sur la vitesse, ce qui n'est pas le cas.

Tout au contraire, si on admet que les sites d'adsorption σ de l'interface SG_n/S sont susceptibles d'accepter des molécules Γ, la vitesse de déshydratation s'écrit alors :

$$v = \frac{(k_2' K_5 K_6 + k_4' P_G)(P_o - P_G)}{K_5 K_6 + K' K_5 K_6 + P_G^2 + K_5 K_6 K_I P_\Gamma} \qquad (E)$$

avec $K' = K_1 K_{3_\alpha}$ ou $K_{11} K_{3_\beta} K^{\frac{n-1}{n}}$, suivant que les éléments gazeux sont associés ou non.

Pour une pression de vapeur d'eau pure donnée P_G, cette expression peut se mettre sous la forme :

$$v = \frac{a}{b + c P_\Gamma} \qquad (E')$$

Si nous supposons donc que le gaz étranger peut se fixer au niveau de l'interface grâce à une adsorption du type LANGMUIR (26), nous sommes conduit à envisager pour le borax une courbe k_a (P_Γ) d'allure homographique, dont la transformée linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{k_a} = \frac{b}{a} + \frac{c}{a} P_\Gamma \qquad (E'')$$

en prenant pour valeur de la vitesse la constante k_a d'avancement interfacial.

Nous constatons (figure VII-7) que la relation (E") est suivie pour le dioxyde de carbone . Les valeurs des constantes $\frac{b}{a}$ et $\frac{c}{a}$ sont respectivement 3,7 $h.mm^{-1}$ et 0,081 $h.mm^{-1}$ $torr^{-1}$.

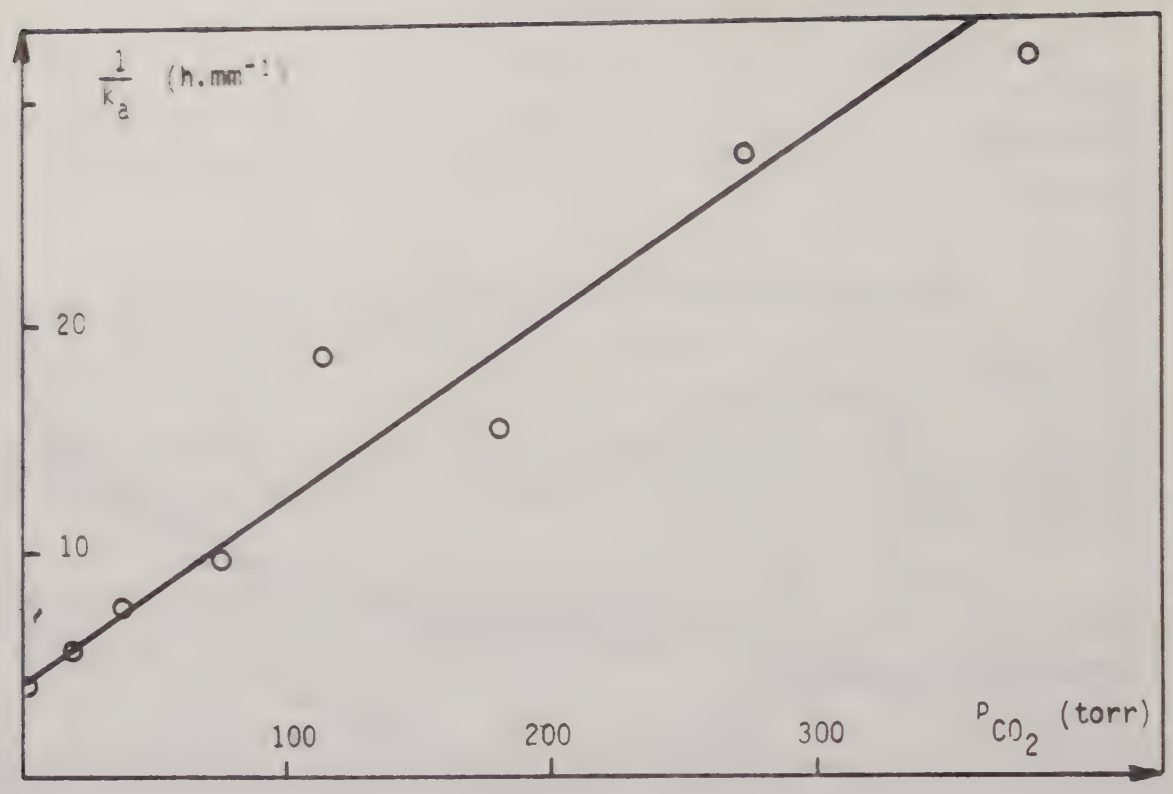


Figure IX-7

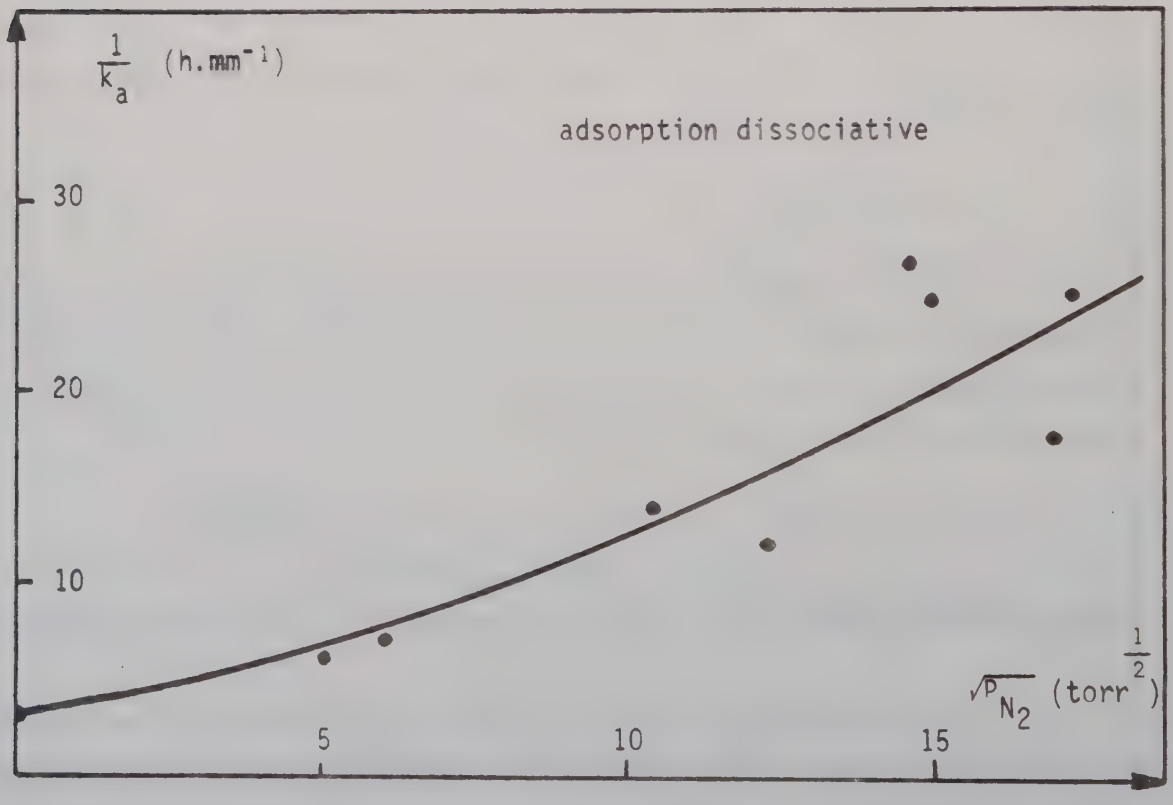


Figure IX-8

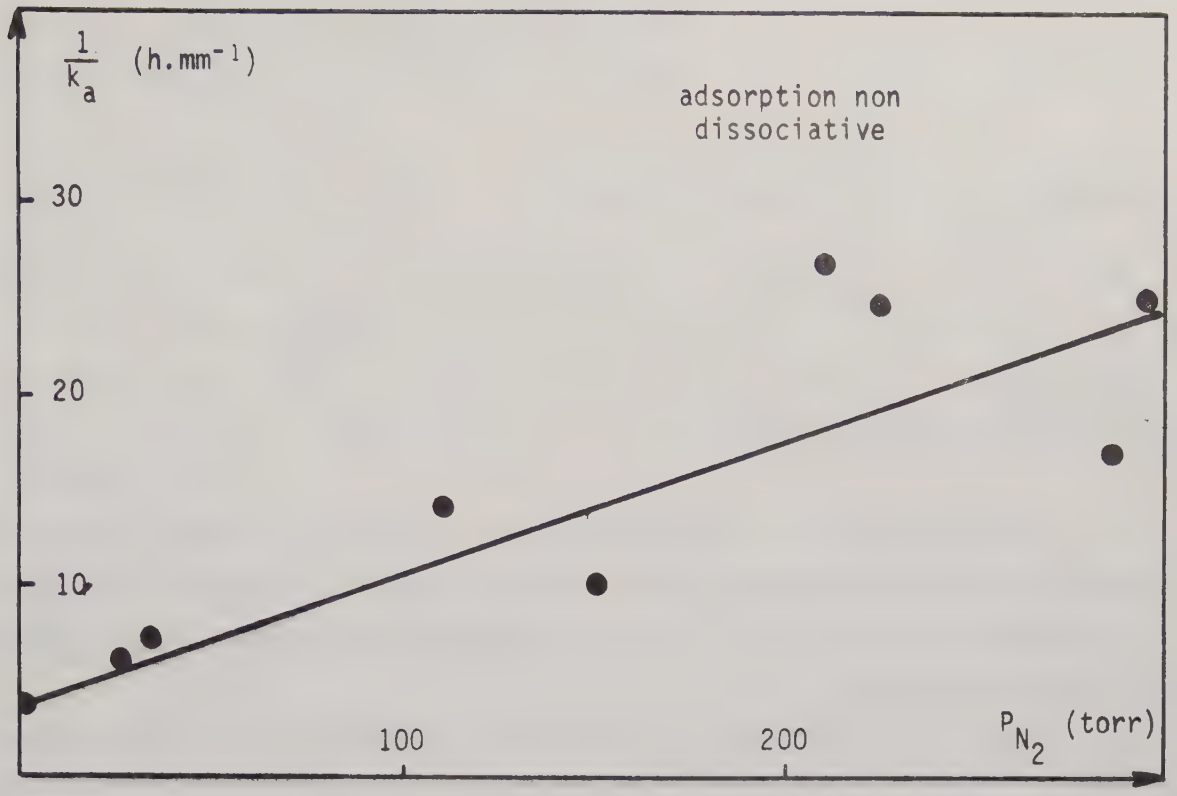


Figure IX-9

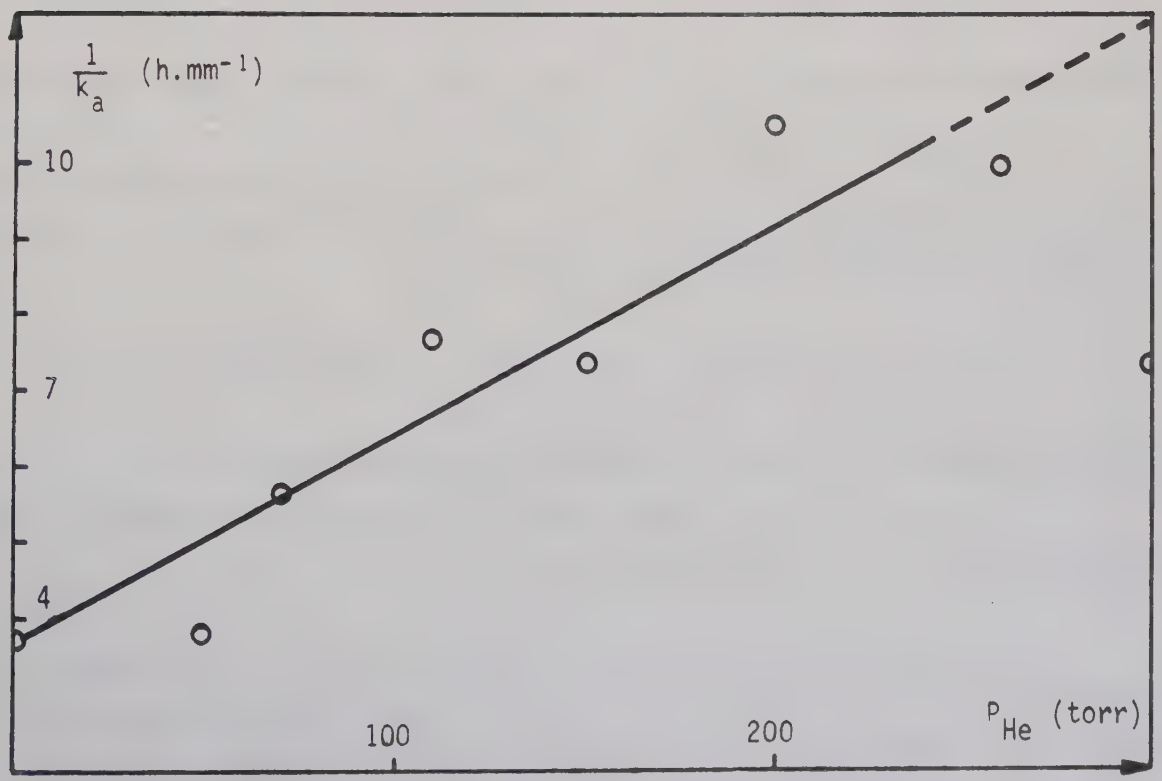


Figure IX-10

Si l'adsorption à l'état monomoléculaire constitue l'hypothèse la plus plausible en ce qui concerne l'hélium et le dioxyde de carbone, on peut, pour l'azote, envisager une deuxième possibilité ; l'équilibre (I) donné précédemment (chapitre VIII) devient, en admettant une adsorption dissociative :

$$(N_2) + 2\,\sigma \rightleftarrows 2\,N - \sigma \qquad (I')$$

Les lois (E) et (E") s'écrivent alors :

$$v = \frac{(k'_2\,K_5\,K_6 + k'_4\,P_G)\,(P_o - P_G)}{K_5\,K_6 + K'\,K_5\,K_6 + P_G^2 + K_5\,K_6\,K_{I'}\,\sqrt{P_{N_2}}}$$

et $$\frac{1}{k_a} = \frac{b}{a} + \frac{c}{a}\,\sqrt{P_{N_2}}$$

La figure IX-8 nous montre que la courbe $\frac{1}{k_a} = f\,(\sqrt{P_{N_2}})$ semble présenter une concavité tournée vers les valeurs croissantes de $1/k_a$, compte tenu de la forte dispersion des points représentatifs des couples $(k_a^{-1}, \sqrt{P_{N_2}})$ autour de la courbe moyenne.

Nous rejetterons donc l'hypothèse selon laquelle l'azote peut s'adsorber à l'état monomoléculaire, et retiendrons le principe d'une adsorption non dissociative. La figure IX-9 nous montre qu'une telle hypothèse est acceptable. Les coefficients caractéristiques de la loi (E") sont :

$$\left(\frac{b}{a}\right)_{N_2} = 3{,}7\ h.mm^{-1} \quad \text{et} \quad \left(\frac{c}{a}\right)_{N_2} = 0{,}070\ h.mm^{-1}\ torr^{-1}$$

Notons cependant qu'au-delà de $P_{N_2} = 300$ torrs, un écart à cette loi se manifeste.

Les effets de la pression d'hélium sont très voisins de ceux enregistrés pour le gaz carbonique et l'azote, comme le montre la figure IX-10. Les valeurs des coefficients de la loi (E") sont dans ce cas :

$$\left(\frac{b}{a}\right)_{He} = 3{,}7\ h.mm^{-1} \quad \text{et} \quad \left(\frac{c}{a}\right)_{He} = 0{,}027\ h.mm^{-1}\ torr^{-1}$$

pour des pressions d'hélium comprises entre 0 et 250 torrs.

A un facteur multiplicatif près, $\frac{c}{a}$ représente la constante d'adsorption du gaz neutre sur le solide considéré.

Nous pouvons donc dire qu'il s'adsorbe 2,5 fois plus d'azote que d'hélium et 3 fois plus de dioxyde de carbone que d'hélium sur le borax à 46°C soumis à une pression partielle de vapeur d'eau de 3 torrs.

Conclusion

Nous avons adopté le modèle simple d'adsorption selon LANGMUIR pour expliquer l'influence de gaz chimiquement inerte sur la cinétique d'une réaction donnée. L'adsorption envisagée pour des gaz tels l'hélium ou l'azote est cependant de nature autant physique que chimique, ce qui limite nécessairement la validité d'un modèle fondé sur l'existence d'une monocouche seulement. Néanmoins, et malgré la difficulté soulignée de la reproductibilité expérimentale, les lois d'adsorption admises pour les gaz étrangers rendent compte des phénomènes observés lors de la déshydratation du borax. La vitesse d'avancement interfacial sera d'autant plus faible que le gaz choisi est plus facilement liquéfiable ou sublimable, et d'autant plus rapide que la pression de ce gaz sera faible dans le mélange gazeux.

CONCLUSION

Nous avons voulu aborder de façon systématique le problème de l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse d'une réaction de décomposition d'un solide.

Pour cela, nous avons choisi d'étudier des systèmes univariants dont l'évolution était bien déterminée : nous nous sommes placé dans le cas très fréquent où un interface plan séparant l'ancienne phase de la nouvelle se propage à vitesse constante vers l'intérieur du cristal.

Cette constante d'avancement interfacial est une fonction de la pression du gaz émis par la réaction.

Afin de préciser de quelle manière cette influence se fait sentir, nous avons été amené à imaginer des mécanismes mettant en jeu des processus connus : réaction d'interface, adsorption, changement de phase..., mais qui n'avaient jamais été clairement juxtaposés.

Aux systèmes envisagés, nous avons appliqué un traitement quasi-chimique qui a rendu relativement aisée l'écriture des réactions : les solides étudiés ont été identifiés à un ensemble d'éléments structuraux, fonction de la nature des liaisons à l'intérieur du cristal.

L'expression de la vitesse v de la réaction en fonction de la pression P_G du gaz - pur ou appartenant à un mélange binaire - émis par la réaction a pu être donnée dans le cas de chaque régime pur.

Ainsi, outre le type de courbe v (P) monotone décroissante pour laquelle existait une justification théorique, et que nous avons retrouvé dans de nombreux cas purs, nous avons mis en évidence la possibilité d'obtenir une courbe v (P) présentant un maximum. Ceci est l'indice d'une véritable catalyse par la phase gazeuse, alors que jusqu'à présent, seuls les solides étaient considérés comme catalyseurs.

Des exemples expérimentaux de chaque type de courbe corroborent nos modèles réactionnels. Une grande partie des hypothèses nécessaires à leur élaboration semble vérifiable par l'expérience ; ainsi avons-nous pu mettre en évidence que le sulfate de lithium monohydraté, tout comme le borax, était le siège de réaction unique dans la gamme de pression et de température considérées ; une substance présentait une courbe v (P) monotone décroissante, l'autre une courbe à maximum.

Il est également apparu sur un exemple concret - celui du chlorure de baryum dihydraté - que les conditions thermodynamiques d'apparition des phases nouvelles sont prépondérantes dans l'étude d'une courbe v (P). Aussi, pour chaque réaction étudiée, avons-nous soigneusement envisagé chacun des aspects structuraux, thermiques et massiques.

Nous avons par ailleurs souligné l'influence, sur la vitesse de réaction, de la nature et de la pression partielle de gaz supposés chimiquement inertes pour une pression partielle constante du gaz émis.

De tels résultats peuvent s'interpréter en admettant une adsorption concurrente du gaz inerte et du gaz émis sur les sites de l'interface solide-gaz.

En définitive, nous avons montré de façon quantitative l'importante influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique d'une réaction de décomposition mettant en jeu des constituants formant un système univariant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B. TOPLEY et M.L. SMITH : J. Chem. Soc., 1935, 321.

(2) R.C. WHEELER et G.B. FROST : Canad. J. Chem., 1955, 33, 546.

(3) P.D. GARN et J.E. KESSLER : Anal. Chem., 1960, 32, 1563.

(4) G.B. FROST et R.A. CAMPBELL : Canad. J. Chem., 1953, 31, 107.

(5) M.L. SMITH et B. TOPLEY : Proc. Roy. Soc., 1931, A 134, 224.

(6) T.B. FLANAGAN : Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 114.

(7) M. VOLMER et G. SEYDEL : Z. Physik. Chem., 1937, 179, 153.

(8) R. HARTOULARI et C. DUFOUR : Bull. Soc. Chim., 1970, 5, 1754.

(9) M. LALLEMANT, G. WATELLE-MARION : C. R. Acad. Sci., 1971, 272 C, 139.

(10) G.P. ACOCK, W.E. GARNER, F.S. MILSTED et H.J. WILLAVOYS : Proc. Roy. Soc., 1947, A 189, 508.

(11) M.M. PAVLYUCHENKO, E.A. PRODAN : Geterogennye Khim. Reaktsii, 1961, 65.

(12) E.A. PRODAN et M.M. PAVLYUCHENKO : Geterogennye Khim. Reaktsii, Inst. Obshch. i Neorgan. Khim. Akad. Nauk Belorussk. SSR, 1965, 64.

(13) S. BRETSZNAJDER ;Roczniki Chemii., 1957, 31, 1255.

(14) Von J. ZAWADZKI, S. BRETSZNAJDER: Z. Physik. Chem., 1933, 22 B, 79.

(15) S. BRETSZNAJDER, E. CIBOR : Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1965, 13, (11-12), 765.

(16) S. BRETSZNAJDER, E. CIBOR : Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1966, 14 (1), 59.

(17) E.A. PRODAN, M.M. PAVLYUCHENKO, V.V. KOKNA NOVSKII : Vesti Akad. Navuk Beloruss.SSR, Ser. Khim. Navuk, 1971, 2 , 15.

(18) G. HUTTIG, H. KAPPEL : Augew. Chem., 1940, 53, 57.

(19) O. KADLEC, M.M. DUBININ : Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1961, 390.

(20) W.D. SPENCER, B. TOPLEY : J. Chem. Soc., 1929, p. 2633.

(21) M. LALLEMANT, N. GERARD, J. GAFFODIO, G. WATELLE-MARION : C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, 272 C, 1737.

(22) J. GUENOT et J.M. MANOLI : Bull. Soc. Chim., 1969, 8, 2663.

(23) J.M. BREGEAULT, Thèse, Paris, 1970.

(24) FREUNDLICH : d'après J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI : Chimie Physique des phénomènes de surface, Masson, Paris, 1971, p. 87.

(25) P. BARRET : C.R. Acad. Sci., 1968, 266 C, 856.

(26) I. LANGMUIR : J. Amer. Chem. Soc., 1916, 38, 2221.

(27) W.E. GARNER : Chemistry of the solid state, Butterworths scientific publications, Londres, 1955, p. 189-190.

(28) R. de HARTOULARI et L.C. DUFOUR : Bull. Soc. Chim., 1969, 9, 3017.

(29) M. LALLEMANT, G. WATELLE, N. GERARD : Bull. Soc. Chim., 1972, 5 b, 17.

(30) K.L. MAMPEL : Z. Phys. Chem., 1940, Bd 187, Heft 4, p. 235.

(31) B. DELMON : Introduction à la Cinétique Hétérogène, Publication de l'Institut Français du Pétrole, Technip, Paris, 1969, p. 291.

(32) J. HUME et J. COLVIN : Proc. Roy. Soc., 1929, A 125, 635,d'après GARNER (33)

(33) W.E. GARNER : Chemistry of the solid state, Butterworths scientific publications, Londres, 1955, p. 199-202.

(34) E.G. PROUT et F.C. TOMKINS : Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 488.

(35) C. BAGDASSARIAN : Acta Physicochimica U.R.S.S., 1945, 20 (4), 441.

(36) R.S. BRADLEY, J. COLVIN, J. HUME : Proc. Roy. Soc., 1932, A 137, 531.

(37) R.S. BRADLEY, J. COLVIN, J. HUME : Phil. Mag., 1932, 7 (14) 95, 1102.

(38) B.V. EROFEYEV : C.R. Acad. Sci. U.R.S.S., 1946, 52, 511.

(39) J.J. GRUFFAT : D.E.A., Grenoble, 1969.

(40) W.E. GARNER, H. HAILES: Proc. Roy. Soc., 1933, A 139, 576.

(41) G. NENCETTI, R. TARTARELLI, M. CAPOVANI : Ann. Chim., 1966, 56 (8-9), 1018.

(42) R. TARTARELLI, F. MORELLI : Ann. Chim., 1966, 56 (8-9), 1006.

(43) A. PELLOUX : Thèse, Grenoble, 1969.

(44) G. VALENSI, d'après J. BENARD : L'oxydation des métaux, Gauthier Villars, Paris, 1962, p. 240.

(45) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1964, 61, 1018.

(46) J.C. MUTIN, G. WATELLE-MARION, Y. DUSAUSOY, J. PROTAS : Bull. Soc. Chim. (à paraître).

(47) J.S. ROWLINSON : Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 974.

(48) F.G. KEYES : Trans. Am. Soc. mech. Engrs., 1958, 78, 555.

(49) D'après R.C. REID et T.K. SHERWOOD : The properties of gases and liquids, Mc Graw, Hill Book Company, London, 1966.

(50) W.H. STOCKMAYER : J. Chem. Phys., 1941, 9, 398.

(51) G. THOMAS, J.J. GARDET, J.J. GRUFFAT, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1972, 69 (3), 375.

(52) E.K. RIDEAL : Concepts in Catalysis, Academic Press, London, 1968, p. 75.

(53) D'après J.E. GERMAIN : Catalyse Hétérogène, Dunod, Paris, 1959, p. 68.

(54) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1966, 63, 1049.

(55) B. GUILHOT : Thèse, Grenoble, 1970.

(56) B. BESSET, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim., 1969, 5, 1448.

(57) G. THOMAS, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1972, 69 (7-8), 1154.

(58) D'après E. CALVET et H. PRAT : Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956.

(59) F.M. CAMIA, J.C. GARRIGUES, R. ROUX : J. Chim. PHys., 1965, 62, 1126.

(60) A. MARTINEZ-FORTUN : D.E.A., Grenoble, 1969.

(61) Y. THOUVENIN, C. HINNEN, A. ROUSSEAU : Colloque n° 156 de microcalorimétrie du C.N.R.S., Marseille, 1965.

(62) J.P. BROS : Bull. Soc. Chim., 1966, 8, 2582.

(63) A. SOUCHON : Communication personnelle.

(64) S. BRUNAUER, P.H. EMMET, E. TELLER : J. Amer. Chem. Soc., 1935, 60, 309.

(65) WYROUBOFF : Bull. Soc. Franc. Mineral., 1890, 13, 256, d'après PASCAL (68).

(66) DIEHL : Liebigs Ann., 1862, 121, 97, d'après PASCAL (68).

(67) AKERLOF : J. Am. Chem. Soc., 1926, 48, 1160, d'après PASCAL (68).

(68) P. PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris, 1966, 2, 86-98.

(69) V.G. VASIL'EV, Z.V. ERSHOVA, O.N. UTKINA, N.T. CHEBOTAREV : Zh. Neorg. Khim., 1971, 16 (9), 2323.

(70) A.C. LARSON et L. HELMHOLZ: J. Chem. Phys., 1954, 22, 2049.

(71) G.E. ZIEGLER : Z. Krist., 1934, 89, 456.

(72) C. VASSAS DUBUISSON : J. Chim. Phys., 1953, 50, C 98.

(73) E. DROUARD : C.R., 1955, 240, 1700.

(74) M. SOUTIF et Y. AYANT : J. Chim. Phys., 1953, 50, C 107.

(75) G.E. PAKE : Thèse, Harvard, 1948.

(76) JOHNSEN : Neus Jahrbuch Mineral Beilagebd, 1907, 23, 237,d'après PASCAL (68)

(77) PETTERSON : Untersuchungen über die Molekulavolumina Uppsala, 1873, d'après PASCAL (68).

(78) J. ROBIN : Bull. Soc. Chim., 1953, p. 1078.

(79) T. FORLAND et J. KROGH-MOE : Acta Chem. Scand., 1957, 11, 565.

(80) J.G. ALBRIGHT : Z. Krist., 1932, 84, 150.

(81) F.A. MILLER et C.H. WILKINS : Analytical Chemistry, 1952, 24 (8), 1277.

(82) N. BJERRUM : Verh. d. d. Phys. Ges., 1914, 16, 737, d'après HERZBERG (101).

(83) G. HERZBERG : Molecular spectra and molecules structure, Van Nostrand Company, Princeton, 1964, p. 167-168.

(84) M. SOUSTELLE, B. GUILHOT, J.J. GARDET : C.R. Acad. Sci., 1972, 274 C, 853.

(85) M. VAN MEERSSCHE et J.M. DEREPPE : J. Chim. Phys., 1966, 62, 17.

(86) J.W. MAC GRATH et A.A. SILVIDI : J. Chem. Phys., 1961, 34, 322.

(87) B. PEDERSEN et D.F. HOLCOMB : J. Chem. Phys., 1963, 38, 61.

(88) H.G. SMITH, S.W. PETERSON, H.A. LEVY : Abstr. Am. Cryst. Assoc., 1961.

(89) K.W.F. KOHLRAUSCH : Der Smekal Raman Effekt, Ergänzungsband J. Springer, Berlin, 1938, d'après HERZBERG (83).

(90) C. DUVAL et J. LECOMTE : C.R. Acad. Sci., 1959, p. 1977.

(91) G. WATELLE-MARION, M. LALLEMANT : C.R. Acad. Sci., 1968, 267 C, 1775.

(92) N. GERARD, M. LALLEMANT, G. WATELLE : C.R. Acad. Sci., 1968, C 1679.

(93) P. BARRET, N. GERARD, G. WATELLE : Bull. Soc. Chim., 1968, 3, 3172.

(94) Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, 1955.

(95) HOFFMANN : Chem. Ind., 1916, 39, 411, d'après PASCAL (103).

(96) I.M. KOLTHOFF : J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 1447.

(97) MENZEL : Z. Anorg. Chem., 1927, 166, 63, d'après PASCAL (103).

(98) H. MENZEL et H. SCHULZ : Z. anorg. allg. Chem., 1940, 245, 157.

(99) L. HACKSPILL et A.P. KIEFFER : Ann. Chim., 1930, 14, 250.

(100) I.G. MURGULESCU et E. SEGAL : Revue Roumaine de Chimie, 1965, 10, 393.

(101) V.V. BOLDYREV : Bull. Soc. Chim., 1969, 4, 1054.

(102) P. PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris, 1966, 2, 1016.

(103) P. PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris, 1961, 6, 206.

(104) W. MINDER : Z. Krist., 1935, 92 A, 301.

(105) J.M. FONT Y TULLOT : Inst. invest. geol., Barcelona, 1948, 7, 13.

(106) DONNAY et NOWACKI d'après X Ray Power Data File, Fiche A.S.T.M., 1960, p. 160.

(107) N. MORIMOTO : Mineral J., 1966, 2, 1.

(108) G. THOMAS, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim., 1970, 12, 4202.

(109) Hanbook of Chemistry and Physics, 37ème édition, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, 1955-56, p. 593.

(110) M.G. VALYASHKO, E.W. WLASSOVA : Jena Rev., 1969, 14 (1), 3.

(111) F.A. MILLER, C.H. WILKINS : Analytical Chemistry, 1952, 24 (8), 1260.

(112) M. RIGAUD et T.R. INGRAHAM : Canadian Metallurgical Quarterly, 1965, 4 (4),237.

(113) S.V. NARAY-SZABO, K. SASVARI : Z. Krist., 1937, 97 A, 523.

(114) B.K. WAINSTEIN et Z.G. PINSKER : Z. Physik. Chem., U.R.S.S., 1949, 23, 1058.

(115) J. SOLANS-HUGUET, M. FONT-ALTABA : Ann. Chim., 1968, 64 (5), 425.

(116) P. PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris, 1958, 4, 793.

(117) A. TOVBORG-JENSEN : Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math. fys. Medd., 1945, 22, 22 d'après WYCKOFF (146).

(118) ASSARSON : Z. Anorg. Allg. Chem., 1958, 294, 330.

(119) W.W. WENDLANDT, E.L. SIMMONS : Thermochim. Acta., 1972, 3, 171.

(120) BRILL et EVANS : J. Chem. Soc., 1908, 93, 442,d'après PASCAL (116).

(121) X Ray Power Data, Fiche A.S.T.M., 11-137.

(122) X Ray Power Data, Fiche A.S.T.M., 1-0821.

(123) W. DOLL, W. KLEMM : Z. Anorg. Chem., 1939, 241, 247.

(124) A. HADNI, G. MORLOT, F. BREHAT : Spectrochim. Acta., 1968, 24 A (8), 1167.

(125) K. FUKUSHIMA, H. KATAIWA : Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, 43 (3), 690.

(126) M. SOUSTELLE, J.J. GARDET, B. GUILHOT : C.R. Acad. Sci., 1970, 271, 834.

(127) G. DJEGA-MARIADASSOU, A. MARQUES, G. PANNETIER : Bull. Soc. Chim., 1971, 9, 3166.

(128) J.C. NIEPCE, G. WATELLE-MARION, C. CLINARD : C.R. Acad. Sci., 1972, 274 C, 96.

(129) J.J. GARDET : Thèse, Grenoble (à paraître).

(130) H.S. JOHNSTON : Gas phase reaction rate theory, The Ronald Press Company New York, 1966, p. 21.

(131) R. FREMONT-LAMOURANNE, J. MASSON, H. GUERIN : Bull. Soc. Chim., 1971, 11, 3829.

(132) H. GUERIN, J. MASSON, R. FREMONT-LAMOURANNE : Bull. Soc. Chim., 1970, 10, 3483.

(133) J.P. AUFFREDIC : Thèse, Rennes, 1968.

(134) A. RICHER et P. VALLET : Bull. Soc. Chim., 1953, 20, 148.

(135) M.M. PAVLYOUCHENKO, E.A. PRODAN : Dokl. Akad. Nauk Belorussk., SSR, 1961, 5 (6), 256.

(136) K. MURASIHI : Nippon Kagakn Zasshi, 1970, 91 (2), 122.

(137) V.F. KOMAROV, V.V. BOLDYREV, V.T. SHIPATOV, V.V. NAKHALOV, R.I. AKIMOVA Izv. Tomsk. Politekh. Inst., 1970, 176, 143.

(138) V.G.F. HUTTIG, H. HEINZ : Z. Anorg. allg. Chem., 1948, 255, 223.

(139) V.F. BISCHOFF : Die Katalytische Beeinflussung des Brenneus von gips, Kalstein und Magnesit durch die gas phase, Radex, Rundschau, 1949.

(140) E.P. HYATT, I.B. CUTLER, M.E. WADSWORTH : J. Amer. ceram. Soc., 1958, 41 (2), 70.

(141) H. FORESTIER : Bull. Soc. Chim. Belg., 1958, 67, 528.

(142) E.T. TURKDOGAN, J.V. VINTERS : Carbon, 1969, 7, 101.

(143) M. AZZOPARDI : Thèse, Grenoble, 1967, p. 46.

(144) P. SARRAZIN : Thèse, Grenoble, 1968.

(145) D.M. YOUNG et A.D. CROWELL : Physical adsorption of gases Butterworths, Londres, 1962, p. 396.

(146) R.W.G. WYCKOFF : Crystal structures interscience publishers, Londres, 1965, 3, p. 594.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

A - ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ G SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DE TYPE SG_n

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Classement des courbes v (P)

I-1-1. Courbes obtenues par la méthode à pression évolutive

I-1-2. Courbes obtenues par la méthode à pression constante

I-2. Interprétation des courbes v (P)

I-2-1. Courbes monotones décroissantes

I-2-2. Courbes à extremums

II - INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ G SUR LA VITESSE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DU TYPE SG

II-1. Définition du régime cinétique

II-1-1. Régimes purs

II-1-2. Régimes mixtes

II-2. Hypothèses

II-3. Formulation du mécanisme de décomposition

II-4. Expression de la vitesse globale de la réaction en fonction de la pression

Forme des courbes v (P)

II-4-1. Etude du mécanisme I

II-4-2. Etude du mécanisme II

II-4-3. Mode de résolution des systèmes différentiels

II-4-4. Expression et allure des courbes v (P)

III - EXTENSION DU MODELE A UN SOLIDE DU TYPE SG_n

III-1. Cas d'une réaction simple

III-1-1. Mécanisme avec éléments gazeux non associés

III-1-2. Mécanisme avec éléments gazeux associés

III-2. Cas d'une réaction non simple

B - INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU PURE SUR LES CINETIQUES DE DECOMPOSITION DE QUELQUES HYDRATES SALINS

IV - METHODES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

IV-1. L'analyse thermogravimétrique

IV-1-1. Description de l'installation

IV-1-2. Mode opératoire

IV-2. L'analyse structurale

IV-2-1. Les rayons X

IV-2-2. L'absorption infra-rouge

IV-3. L'analyse thermique

IV-3-1. L'analyse thermique différentielle

IV-3-2. La microcalorimétrie

IV-4. Etude de la texture

IV-4-1. La méthode B.E.T.

IV-4-2. La porosimétrie au mercure

V - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU SULFATE DE LITHIUM A UNE MOLECULE D'EAU

V-1. Domaines d'existence des phases hydratées ou non du sulfate de lithium

V-2. Etude structurale des phases

V-3. Effets thermiques de la déshydratation

V-4. Etude isobare et isotherme

V-5. Interprétation

VI - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU BORAX

VI-1. Préparation et étude de la limite de déshydratation du borax

VI-2. Etude structurale des phases

VI-3. Effets thermiques de la déshydratation

VI-4. Etude de la texture

VI-5. Etude isobare et isotherme

VI-6. Interprétation

VII - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU CHLORURE DE BARYUM A DEUX MOLECULES D'EAU

VII-1. Domaines d'existence des phases hydratées ou non du chlorure de baryum

VII-1-1. Etude A.T.G. avec programmation de température

VII-1-2. Etude A.T.G. isotherme et isobare

VII-2. Etude structurale des phases

VII-3. Effets thermiques de la réaction

VII-4. Etude cinétique

VII-5. Interprétation

C - ETUDE THEORIQUE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ Γ SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DE TYPE SG_n - APPLICATION A L'ETUDE DU BORAX

VIII - INFLUENCE DE LA PRESSION D'UN GAZ Γ SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE DU TYPE SG_n

VIII-1. Etude bibliographique

VIII-2. Influence d'un gaz Γ sur une réaction de décomposition d'un solide du type SG

VIII-2-1. Hypothèses

VIII-2-2. Formulation du mécanisme

VIII-2-2-1. Mécanisme A

VIII-2-2-2. Mécanisme B

VIII-3. Influence d'un gaz Γ sur une réaction de décomposition d'un solide du type SG_n

VIII-3-1. Hypothèses

VIII-3-2. Mécanisme A

VIII-3-2-1. Les éléments gazeux ne sont pas associés

VIII-3-2-2. Les éléments gazeux sont associés

VIII-3-3. Mécanisme B

VIII-3-3-1. Les éléments gazeux ne sont pas associés

VIII-3-3-2. Les éléments gazeux sont associés

IX - INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA PRESSION D'UN GAZ ETRANGER SUR LA CINETIQUE DE DESHYDRATATION DU BORAX

IX-1. Préliminaires

IX-2. Définition du régime cinétique

IX-2-1. Essai de la loi de diffusion

IX-2-2. Loi d'interface

IX-3. Influence de la nature du gaz étranger sur la vitesse

IX-4. Influence de la pression d'un gaz étranger sur la vitesse

IX-5. Interprétation

CONCLUSION

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale